N° d'ordre : 201

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Christian GARDRAT

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Addition radicalaire d'aldéhydes à des alcynes vrais.
Contribution à l'étude des radicaux α-alkyl et α-phényl β-acétylvinyles.

Soutenue le 12 juillet 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux ..... *Président*

J. MOULINES, Professeur .....
M. PEREYRE, Professeur ..... } *Examinateurs*
Mme. E. MONTAUDON, Docteur ès-Sciences .....

— 1974 —

N° d'ordre : 201

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Christian GARDRAT

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Addition radicalaire d'aldéhydes à des alcynes vrais.
Contribution à l'étude des radicaux α-alkyl et α-phényl β-acétylvinyles.

Soutenue le 12 juillet 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux..... *Président*

J. MOULINES, Professeur .....
M. PEREYRE, Professeur..... } *Examinateurs*
Mme. E. MONTAUDON, Docteur ès-Sciences .....

— 1974 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents

A ma soeur

A mes frères

A Monsieur le Professeur Robert LALANDE
Directeur de
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux

A Madame Evelyne MONTAUDON
Docteur ès sciences physiques
Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux I.

Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, m'a accueilli dans son service et m'a permis, en me confiant un poste d'Assistant, de réaliser ces travaux dans les conditions les plus favorables. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma plus vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur MOULINES, dont j'ai apprécié l'enseignement, me fait l'honneur de participer à mon jury. Qu'il veuille bien croire à mes sentiments reconnaissants et respectueux.

Monsieur le Professeur PEREYRE a accepté de juger ce travail. Je l'en remercie très vivement.

A mon entrée au laboratoire, Madame MONTAUDON, Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux I, a bien voulu assumer la direction de ces travaux Ses conseils m'ont été profitables. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont manifestée et tous ceux qui m'ont apporté leur concours :

Mlle DUBOIS, MM. MAILLARD, de JESO, LAURENÇON pour leur aide et leurs conseils.

Mlle BENOIST et M. LAFRANQUE pour leur collaboration technique.

Mme VITRY, M. BOURGEOIS, M. PETRAUD pour l'enregistrement et l'interprétat des spectres de masse et de RMN.

Mmes BLANCHARD et DUPUY dont les compétences et la gentillesse ont facili la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

Depuis que le mécanisme d'addition radicalaire en chaîne a été proposé pour l'addition du bromure d'hydrogène sur les alcènes, de nombreuses réactions, utilisant un grand nombre d'addendums et obéissant au même schéma réactionnel ont été étudiées. Il a été très vite montré que les rayons ultraviolets et les peroxydes organiques engendraient des radicaux libres dans divers composés.

De très nombreux travaux sont décrits avec les alcènes et dans une moindre proportion avec les composés éthyléniques portant divers groupements fonctionnels.

Ainsi, les additions radicalaires des aldéhydes aliphatiques à certains carbures éthyléniques ont été rapportées. Les auteurs ont montré qu'elles conduisent essentiellement à des cétones, mais également à des aldéhydes. La présence de ces derniers dans les produits formés prouve que, si l'attaque de l'hydrogène aldéhydique est largement prédominante, les atomes d'hydrogène en α du carbonyle peuvent aussi être extraits par le radical libre initiateur.

Avec les alcynes, par contre, peu de travaux ont été réalisés. Ils concernent essentiellement l'addition de substrats provoquant la création d'une liaison carbone-hétéroatome, ce dernier pouvant être Br, S, N, P .... Mais peu de réactions, conduisant à la formation d'une liaison carbone-carbone,ont été effectuées. Suivant les substrats et les conditions expérimentales, il se forme des dérivés de monoaddition possédant une double liaison et/ou des dérivés de diaddition. Les dérivés éthyléniques peuvent présenter, en général, la stéréochimie cis ou trans. Si les proportions relatives des isomères éthyléniques sont connues avec précision dès le moment de leur formation, on possède,alors, quelques éléments d'information permettant de se faire une idée de la stéréochimie de la première étape de la réaction. Celle-ci passe par l'intermédiaire de radicaux vinyliques. Ceux-ci ont, durant les dernières années, attiré

l'attention de nombreux chercheurs. On connaît maintenant relativement bien la structure de certains d'entre eux. Néanmoins, à notre connaissance, personne n'a abordé l'étude des radicaux du type $\geq\dot{C}-C=CH-R$, créés par addition d'un radical carboné sur une triple liaison.

C'est pour toutes ces raisons que nous nous sommes intéressés à l'addition radicalaire d'aldéhydes à des carbures acétyléniques vrais. Nous avons entrepris nos travaux dans un double but :

- identifier les différents produits formés,
- tenter de déterminer la géométrie des radicaux vinyliques transitoires.

L'exposé de notre travail se présentera comme suit :

PREMIERE PARTIE : Généralités sur les additions radicalaires aux acétyléniques.

DEUXIEME PARTIE : Additions d'aldéhydes aux carbures acétyléniques vrais.

TROISIEME PARTIE : Synthèse et propriétés spectroscopiques de cétones α,β-éthyléniques, de dicétones-1,3 et de dicétones-1,4.

PARTIE EXPERIMENTALE

RESUME ET CONCLUSIONS.

PREMIERE PARTIE

GENERALITES SUR LES ADDITIONS RADICALAIRES AUX ACETYLENIQUES

Dans cette partie, nous rappellerons les caractères généraux des additions radicalaires aux triples liaisons. Nous essaierons, à la lumière des travaux antérieurs, d'effectuer quelques comparaisons des réactivités des alcènes et des alcynes. Puis nous présenterons succinctement l'ensemble des travaux réalisés sur les acétyléniques. Nous détaillerons enfin les résultats qui ont été obtenus sur les intermédiaires radicalaires (les radicaux vinyliques) qui se forment,en particulier lors des additions aux triples liaisons.

Cette première partie de notre exposé sera divisée comme suit :

Chapitre I : Caractères généraux des additions radicalaires aux triples liaisons. Comparaison avec la réactivité des doubles liaisons.

Chapitre II : Additions radicalaires aux dérivés acétyléniques.

Chapitre III : Radicaux vinyliques : aspects stéréochimiques.

CHAPITRE I

CARACTERES GENERAUX DES ADDITIONS RADICALAIRES AUX TRIPLES LIAISONS*. COMPARAISON AVEC LA REACTIVITE DES DOUBLES LIAISONS.

I - CONSIDERATIONS GENERALES

Il est admis qu'en présence d'initiateurs de radicaux ($In^{\cdot}$), les additions radicalaires procèdent par les phases suivantes :

1 - Initiation.

$$In^{\cdot} + XY \longrightarrow In\,Y + X^{\cdot}$$

2 - Propagation.

$$X^{\cdot} + R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}CX{=}\dot{C}\text{-}R'$$

$$R\text{-}CX{=}\dot{C}\text{-}R' + XY \longrightarrow R\text{-}CX{=}CY\text{-}R' + X^{\cdot}$$

3 - Terminaison.

Elle se fait par couplage ou dismutation.

---

* Nous emploierons indifféremment les termes "triple liaison " ou "acétyléniqu pour désigner tout dérivé acétylénique.

Nous examinerons successivement 1'étape d'initiation et 1'étape de propagation.

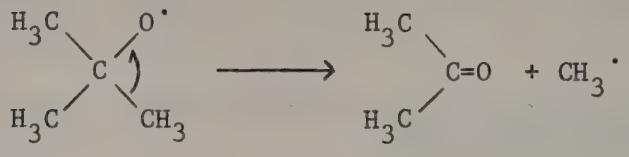
I.1 - Etape d'initiation

Les radicaux libres peuvent être engendrés par les radiations de grande énergie (UV, X, γ), les peroxydes de dialkyle (type peroxyde de ditertiobutyle : PDTB) ou de diacyle (type peroxyde de benzoyle : PB), les azobisnitriles (type azobisisobutyronitrile : AIBN). Nous décrirons plus en détail PDTB et PB.

I.1.1 - PDTB

Il se décompose par scission homolytique de la liaison peroxydique. Les produits secondaires obtenus sont le tertiobutanol, l'acétone, éventuellement des carbures légers (éthane, méthane).

$$tBu\text{-}O\text{-}O\text{-}tBu \longrightarrow 2\ tBuO^{\cdot}$$



$$tBuO^{\cdot} \xrightarrow{\Sigma H} tBuOH + \Sigma^{\cdot}$$

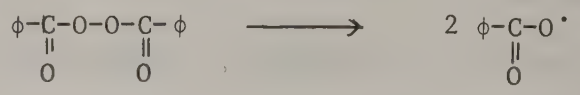
$$CH_3^{\cdot} \xrightarrow{\Sigma H} CH_4 + \Sigma^{\cdot}$$

$$2\ CH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

PDTB a une durée de demi-vie de 1 heure à 150°C.

I.1.2 - PB

Sous l'action de la température, PB donne des radicaux benzoyloxy.



Il peut y avoir éventuellement une décarboxylation conduisant à des radicaux phényles.

L'acide benzoïque formé par capture d'hydrogène risque d'altérer des produits fragiles. De plus, les radicaux benzoyloxy peuvent s'additionner sur le substrat.

Néanmoins, PB est moins stable que PDTB : à 90°C la durée de demi-vie est d'environ 1 heure. Le fait d'utiliser une température plus basse offre l'avantage de diminuer la dégradation de produits sensibles à l'effet thermique.

I.2 - Etape de propagation

L'addition de XY à une triple liaison conduit, par l'intermédiaire d'un radical vinylique,à un dérivé éthylénique (adduit 1/1) susceptible de réagir à son tour pour donner un adduit 2/1. Ce fait soulève le problème de savoir qui, de la triple liaison initiale ou de la double liaison créée, est la plus réactive vis-à-vis des radicaux libres. L'isolement des produits de monoaddition avec un bon rendement semblerait indiquer que l'addition de la première mole de XY est plus aisée ; si, au contraire, on aboutit au(x) dérivé(s) de diaddition, l'adduit 1/1 est plus réactif. Etant donnée la multiplicité des facteurs susceptibles d'intervenir, on doit se fier à l'expérience plus qu'à la prédiction, les conditions pouvant être l'élément déterminant l'orientation de la réaction. De nombreux exemples seront donnés dans le chapitre suivant.

II - REACTIVITE COMPAREE DES ALCENES ET DES ALCYNES . PROBLEMES THERMODYNAMIQUES

II.1 - Additions radicalaires

II.1.1 - Addition de polyhalogénométhanes

KHARASCH et collaborateurs (1)* ont opposé aux polyhalogénométhanes ($BrCCl_3$, CCl_4) différents alcènes et alcynes : dans tous les cas, les premiers sont toujours plus réactifs que les seconds. Les doubles liaisons

---

* Bibliographie p.57

donnent de bons résultats avec le bromotrichlorométhane et le tétrachlorure de carbone alors que les triples liaisons ne réagissent bien qu'avec $BrCCl_3$. Or, les deux substrats engendrent les mêmes radicaux $\cdot CCl_3$. Les auteurs en concluent que, dans l'étape de transfert avec CCl_4, le radical a (provenant de l'alcyne) est moins réactif que b(provenant de l'alcène).

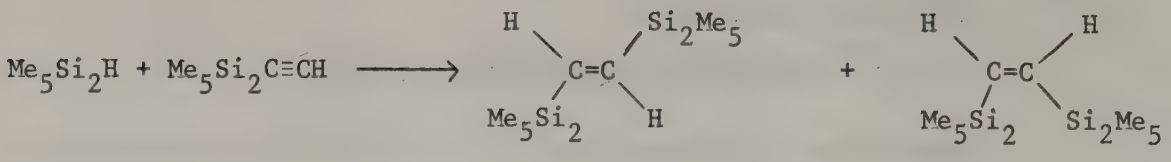
$Cl_3C-CH=\dot{C}-R'$ (a) $\qquad$ $Cl_3C-CH_2-\dot{C}H-R'$ (b)

Ceci semble en contradiction avec la plus grande réactivité des radicaux vinyliques. De plus, il a été montré par la suite que, dans le cas des alcynes avec CCl_4, une compétition intervenait entre le transfert d'un atome de chlore et la cyclisation après migration d'hydrogène . Ce point sera discuté dans les chapitres suivants (p.25 et 38).

Le phénylacétylène aurait un comportement à part : il inhiberait l'addition de CCl_4 à l'octène-1 sans donner lui-même l'adduit 1/1 . Si on fait réagir le tétrachlorure de carbone sur un mélange de phénylacétylène et de styrène, seul ce dernier, donne un produit d'addition. Pour interpréter ces résultats, les auteurs pensent que le phénylacétylène entreprend la première étape de la réaction beaucoup plus vite que l'octène-1, mais le radical obtenu serait incapable d'arracher un atome de chlore dans l'étape de transfert.

II.1.2 - Addition de dérivés siliciés

La réaction du pentaméthyldisilane sur le pentaméthyldisilanylacétylène (2) conduit aux dérivés suivants :



I II III IV

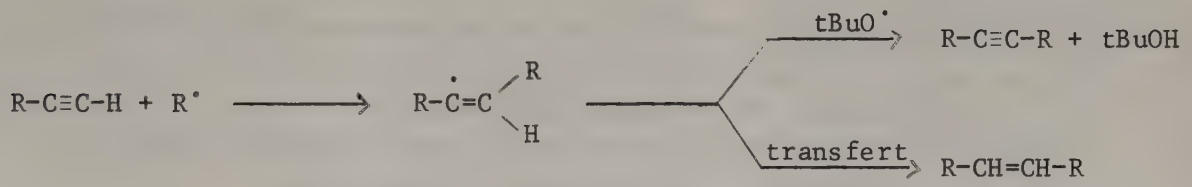
+ $Me_5Si_2C{\equiv}C\ Si_2Me_5$

V

Les rendements relatifs dépendent de la quantité de PDTB utilisée comme l'indique le tableau suivant :

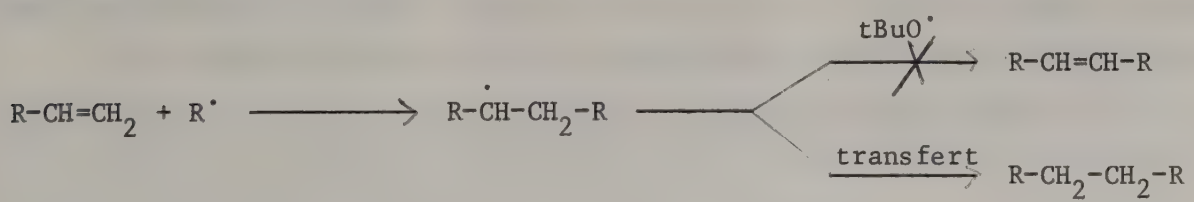
Rapports molaires			Rdt en produits (%)		
I	II	PDTB	III	IV	V
2,61	2,55	0,64	28	-	8
2,88	2,74	0,19	19	19	4
3,14	3,02	0,12	12	17	2

La formation de V est très intéressante : selon toute probabilité, elle se fait par arrachement d'un hydrogène du radical intermédiaire obtenu par addition sur II . L'augmentation de la quantité de PDTB a pour effet d'accroître les rendements en V . Ceci est le premier cas d'une substitution radicalaire sur un carbone acétylénique, nécessitant l'arrachement d'un hydrogène vinylique.



$R = Me_3Si - SiMe_2 -$

Par contre, la réaction analogue du vinylpentaméthyldisilane sur le pentaméthyldisilane ne donne pas de produit de substitution.



$R = Me_3Si-Si\ Me_2 -$

De telles différences de comportement des intermédiaires radicalaires peuvent être imputées à des contraintes stériques dans l'état de transition de l'arrachement d'hydrogène de ces radicaux.

II.2 - Copolymérisation radicalaire

DOAK a étudié le comportement d'alcènes et d'alcynes dans des réactions de copolymérisation radicalaire (3). Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Monomère	Réactivité relative	
	Acrylonitrile	Acrylate de méthyle
Ph-C≡C-H	1,00	1,00
Ph-C≡C-Ph	0,019	0,011
nC_4H_9-C≡C-H	0,048	0,055
nC_4H_9-CH=CH_2	0,021	0,073
Ph-CH=CH_2	3,2	3,5

Les alcynes sont classés dans l'ordre :

Ph-C≡C-H > nC_4H_9-C≡C-H > Ph-C≡C-Ph

La réactivité de la triple liaison augmente considérablement quand on remplace un groupe alkyle par un groupe phényle.

L'hexène-1 et l'hexyne-1 sont comparables, aux erreurs expérimentales près, vis-à-vis de l'acrylate de méthyle ; mais l'acétylénique semble deux fois plus réactif que l'éthylénique vis-à-vis de l'acrylonitrile.

Le styrène est environ 3 fois plus réactif que le phénylacétylène.

II.3 - Affinité méthylique

GAZITH et SZWARC (4) ont effectué l'addition de radicaux méthyles à des alcènes et aux acétyléniques correspondants.

Composés	Affinité méthylique	
	Expérimentale (4)	Calculée* (5)
Acétylène	29,4	65
Méthylacétylène	10,8	25
Diméthylacétylène	∿ 2	∿6
Phénylacétylène	195	390
Diphénylacétylène	12	25
Ethylène	34	75
Propène	22	65
Butène-2 (trans)	6,9	20
Styrène	792	1630
Stilbène (trans)	104	205

* L'affinité méthylique du benzène a été prise pour référence.

D'une façon tout à fait générale, les composés acétyléniques sont moins réactifs que leurs homologues éthyléniques. Pour les premiers, le phénylacétylène est de loin le plus réactif.

Les auteurs interprètent cet état de choses en admettant qu'il est dû à deux facteurs principaux :

- les électrons π de la triple liaison, plus courte, sont plus fortement liés entre eux que ne le sont les électrons d'une double liaison. Par conséquent, une plus grande énergie d'activation est nécessaire pour les utiliser en vue d'une fixation des radicaux méthyles.

- la symétrie cylindrique de la triple liaison conduit à une plus

grande entropie d'activation que la symétrie plane d'une double liaison.

PULLMAN et EFFINGER (5) ont montré l'existence d'une corrélation entre les réactivités des alcynes et des alcènes et les énergies de polarisation des radicaux correspondants.

II.4 - Aspect thermodynamique (6)

On peut comparer grossièrement les énergies de l'addition de XY sur une double et une triple liaison. Il est nécessaire de distinguer l'étape de formation du radical et l'étape de transfert.

II.4.1 - Formation du radical

Il faut comparer :

$$X^{\cdot} + HC{\equiv}CH \longrightarrow X\text{-}CH{=}\dot{C}H$$

et

$$X^{\cdot} + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2$$

L'énergie de dissociation de la "seconde" liaison de l'éthylène a été estimée à 58-59 kcal.mole^{-1} (7a et 7b) et celle de la"troisième" liaison de l'acétylène à 60 kcal.mole^{-1} (7b).

Ceci indiquerait que la seule différence entre les acétyléniques et les éthyléniques résiderait dans les différences de la force des liaisons éthyle et vinyle formées. Les énergies de dissociation (kcal.mole^{-1}) de quelques liaisons de ce type sont les suivantes (7b) :

	H	Cl	CH_3	ϕ
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}$	98	81,5	85	90
$CH_2{=}CH\text{-}$	103	84	92	99
Différence	5	2,5	7	9

D'après ces données, par exemple,la première étape de l'addition du radical méthyle à l'acétylène serait exothermique : 92-60 = 32 kcal.mole^{-1} ; cette valeur est proche des 30 kcal.mole^{-1} estimée par DOMINGUEZ et TROTMAN-DICKENSON (8).

II.4.2 - Etape de transfert

$$X\text{-}CH=\dot{C}H + XY \longrightarrow X\text{-}CH=CH\text{-}Y + X^{\cdot}$$

$$X\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + XY \longrightarrow X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Y + X^{\cdot}$$

La même différence dans les forces des liaisons favorise quelque peu les triples liaisons ; mais la différence n'est pas très importante.

II.4.3 - Evaluation globale

On ne possède pas de données précises à cet égard. De plus, les considérations énergétiques globales des deux étapes ne sont pas le seul facteur qui entre en jeu.

CONCLUSION

Bien qu'on ne dispose que de peu de résultats, on peut cependant tirer deux conclusions :

- en général, en addition radicalaire, les carbures acétyléniques sont moins réactifs que leurs homologues éthyléniques.

- le phénylacétylène semble le plus réactif des alcynes.

CHAPITRE II

ADDITIONS RADICALAIRES AUX DERIVES ACETYLENIQUES

Les additions radicalaires à une triple liaison sont rarement stéréospécifiques . Elles ont fait l'objet de travaux beaucoup moins nombreux qu'en série éthylénique. Les plus importants d'entre eux concernent la formation d'une liaison carbone-hétéroatome, ce dernier pouvant être un halogène, du soufre, de l'azote, du phosphore. Par contre, on trouve peu d'études sur la formation d'une liaison carbone-carbone.

En 1963, un chapitre d'Organic Reactions a été consacré aux additions radicalaires sur les dérivés éthyléniques et acétyléniques (9). En 1964, SOSNOVSKY a publié un ouvrage sur la chimie radicalaire préparative (10); la majorité des résultats porte sur les alcènes. En 1969, JULIA a décrit les additions effectuées sur les dérivés acétyléniques (11).

Nous nous attacherons essentiellement à donner d'une manière succincte les principaux résultats. Les deux premières parties de ce chapitre seront consacrées aux additions conduisant à la formation d'une liaison carbone-carbone et carbone-hétéroatome. Dans une troisième partie, nous traiterons la cyclisation radicalaire des acétyléniques.

I - ADDITIONS CONDUISANT A LA FORMATION D'UNE LIAISON CARBONE-CARBONE

I.1 - Dérivés halogénés

* KHARASCH et collaborateurs ont rapporté en 1935 l'addition du tétrachlorure de carbone sur des dérivés acétyléniques (12).

Le bromotrichlorométhane réagit sur l'octyne-1 en présence de peroxyde d'acétyle pour donner avec un rendement de 80% le trichloro-1,1,1 bromo-3 nonène-2 (1). Avec le phénylacétylène, le rendement est de l'ordre de 30% (13).

* L'addition d'autres dérivés polyhalogénés a été effectuée par différents auteurs (14).

* Certains travaux incluant l'étude de la stéréochimie de la réaction seront rapportés dans le chapitre suivant (p.38).

* L'addition de l'hypochlorite de tertiobutyle au butène-1 yne-3 procède par attaque compétitive sur le site alcénique et le site acétylénique (15).

I.2 - Autres dérivés

* Sous l'influence d'initiateurs de radicaux, les aldéhydes s'additionnent sur une triple liaison pour conduire à des composés divers selon les conditions expérimentales,(16) à (22). Nous présenterons les résultats détaillés dans l'introduction de notre travail (p.65).

* L'addition de carbures est également décrite (23).

* En présence de peroxydes, les acides et leurs esters peuvent réagir sur les acétyléniques. En général, le produit isolé et identifié est un mélange d'adduit 1/1 cis et trans, (24) à (26).

Le cyanacétate d'éthyle se fixe sur l'hexyne-1 avec de mauvais rendements (27) mais l'addition intramoléculaire s'effectue très bien (cf.§ III, p.25) . Les alcools propargyliques réagissent avec le cyanacétate d'éthyle pour conduire avec des rendements modestes à des esters diéniques (28) par déshydratation des adduits 1/1 initialement formés.

* L'alcool isopropylique a été opposé à différents composés acétyléniques (29). On a récemment rapporté des additions avec des rendements pouvant atteindre 92% (30).

II - ADDITIONS CONDUISANT A LA FORMATION D'UNE LIAISON CARBONE-HETEROATOME

II.1 - Bromure d'hydrogène

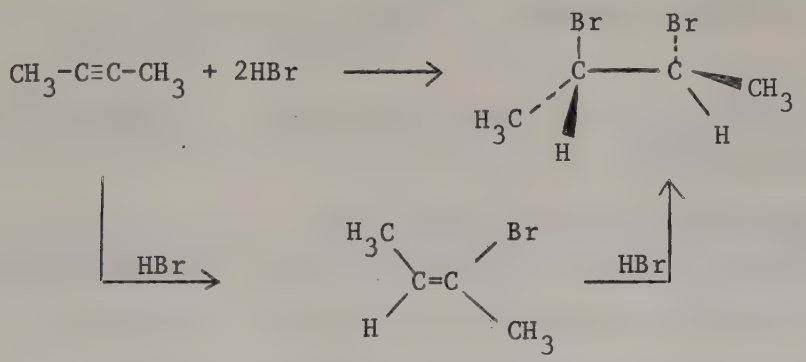
L'addition a été observée vers 1930 avec le propyne-1 (12), l'acide undécylynique (31) et l'hexyne-1 (32). Depuis, de nombreuses études ont été effectuées (9) avec des acétyléniques qui réagissent tous, qu'ils soient terminaux ou non.

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + HBr \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}Br \xrightarrow{HBr} R\text{-}CHBr\text{-}CH_2\text{-}Br$$

Suivant les conditions expérimentales on peut s'arrêter au stade du bromure vinylique ou aller jusqu'au dérivé dibromé saturé.

La stéréochimie de la formation de l'adduit 1/1 a fait l'objet de différents travaux (cf. p. 35).

Le butyne-2 en présence d'initiateurs de radicaux donne exclusivement le dibromo-2,3 butane thréo (33). Comme HBr s'additionne homolytiquement en trans sur les cis et trans bromo-2 butènes-2 (34), on peut conclure que l'addition initiale sur le butyne-2 doit s'effectuer en trans.



Globalement, la réaction se ferait selon une double trans-addition.

II.2 - Dérivés soufrés

Une revue générale sur les additions de dérivés soufrés sur les dérivés insaturés a été récemment publiée (35).

Les premières études effectuées ont été qualitatives. Les structures sont peu sûres, les conditions expérimentales incertaines (radicalaires et/ou ioniques).

II.2.1 - Thiols

Les thiols s'additionnent sur la triple liaison d'un grand nombre de composés acétyléniques : hydrocarbures, alcools, éthers, thioéthers, etc... Une revue exhaustive a été publiée il y a quelques années (36).

* En règle générale, les produits de monoaddition sont très faciles à obtenir. On peut en conclure que l'addition de la première molécule de thiol est plus aisée que celle de la seconde. Parfois même, on n'isole que l'adduit 1/1. Ces intermédiaires sont intéressants du point de vue synthétique : par hydrolyse, on obtient les aldéhydes correspondants.

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + R'SH \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}SR' \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

La seconde molécule de thiol conduit à un dérivé disubstitué généralement en 1,2. Cependant, avec le phénylacétylène, les deux molécules s'additionnent sur le même atome de carbone pour donner des thioacétals (37).

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \xrightarrow{R'SH} R\text{-}CH{=}CH\text{-}SR' \xrightarrow{R'SH} R\text{-}\underset{SR'}{CH}\text{-}\underset{SR'}{CH} \qquad R \neq \phi$$

$$\phi\text{-}C{\equiv}C\text{-}H \xrightarrow{R'SH} \phi\text{-}CH{=}CH\text{-}SR' \xrightarrow{R'SH} \phi\text{-}CH_2\text{-}CH\begin{matrix}SR'\\SR'\end{matrix}$$

On peut attribuer cette orientation à la grande stabilité du radical benzylique intermédiaire.

* L'éthanethiol s'additionne aux triples liaisons des alcools acétyléniques (38). Les adduits obtenus varient selon les conditions expérimentales (les alcools d'addition semblent plus ou moins se déshydrater).

* D'une étude sur le sens de l'addition du benzènethiol sur des dérivés des acides propiolique, phénylpropiolique et butynoïque, on a conclu que l'orientation dépend plus de la stabilité relative des radicaux intermédiaires que des facteurs polaires dans la molécule initiale (39).

* Les dérivés acétyléniques déjà porteurs d'un hétéroatome proche de la double liaison réagissent également (40).

$$C_2H_5SH + HC{\equiv}C\text{-}OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5S\text{-}CH{=}CH\text{-}OC_2H_5 + C_2H_5S\text{-}CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)(SC_2H_5)$$

$$C_2H_5SH + HC{\equiv}C\text{-}SC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5S\text{-}CH{=}CH\text{-}SC_2H_5$$

* La stéréochimie de la formation de l'adduit 1/1 a été particulièrement bien étudiée (cf. p.35).

II.2.2 - Autres dérivés soufrés

* H_2S s'additionne à différents composés acétyléniques (acétylène, propyne, phénylacétylène, butyne-2, acétyléniques fluorés .....) (41).

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + H_2S \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}SH + R\text{-}\underset{SH}{CH}\text{-}\underset{SH}{CH_2}$$

$$\phi\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + H_2S \longrightarrow \phi\text{-}CH{=}CH\text{-}S\text{-}CH{=}CH\text{-}\phi$$

* SF_5Cl donne l'adduit 1/1 (42)

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + SF_5Cl \longrightarrow R\text{-}CCl{=}CH\text{-}SF_5$$

* $(SCN)_2$ conduirait à des adduits (43) selon un mécanisme radicalaire (44)

$$HC{\equiv}CH + (SCN)_2 \xrightarrow{h\nu} (SCN)CH{=}CH(SCN)$$

* L'addition des chlorures d'alkylsulfonyle est catalysée par le chlorure cuivreux. Elle est préférentiellement de stéréochimie trans et constitue une bonne méthode de préparation de β-chlorovinylsulfones (45a).

$$RSO_2Cl + R'\text{-}C{\equiv}C\text{-}R'' \xrightarrow{CuCl} RSO_2CR'{=}CClR''$$

Avec le phénylacétylène, si les réactions rapportées sont effectivement radicalaires, des problèmes se posent alors car la nature cis ou trans du produit

$$RSO_2Cl + CuCl \longrightarrow RSO_2^{\bullet} + CuCl_2$$

$$RSO_2^{\bullet} + \phi\text{-}C{\equiv}CH \longrightarrow \phi\text{-}\dot{C}{=}CH\text{-}SO_2R$$

$$\phi\text{-}\dot{C}{=}CH\text{-}SO_2R + CuCl_2 \longrightarrow \phi\text{-}CCl{=}CH\text{-}SO_2R + CuCl$$

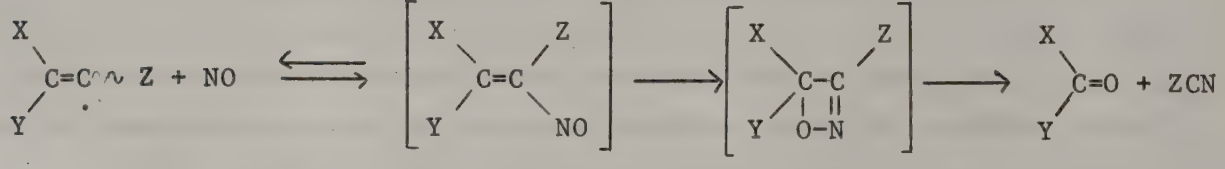
peut être altérée par un changement de polarité du solvant ou par l'adjonction d'un chlorhydrate d'amine (45b). Dans l'acétonitrile, le dérivé cis (Cl et SO_2R du même côté) prédomine (93%) mais si on ajoute du chlorhydrate de diéthylamine l'isomère trans est majoritaire (92%).

II.3 - Dérivés azotés et phosphorés

II.3.1 - Dérivés azotés

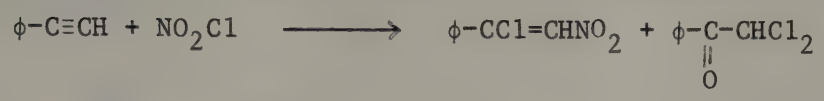
* Le tétroxyde d'azote s'additionne bien sur les acétyléniques disubstitués ; avec les acétyléniques vrais les produits obtenus sont instables (46).

* L'oxyde d'azote donne une réaction particulière (47). Les radicaux sont formés in situ par addition d'un radical induit (Y$^{\bullet}$) à un acétylénique (X-C≡C-Z) selon le schéma suivant :

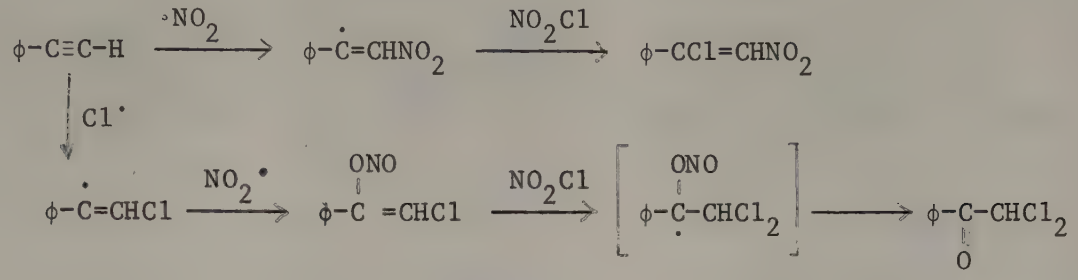


Par exemple, avec l'acétylène et H$^{\bullet}$(provenant de la photolyse d'H_2S) on obtient HCN et CH_2O.

* Le phénylacétylène réagit avec le chlorure de nitryle (48)

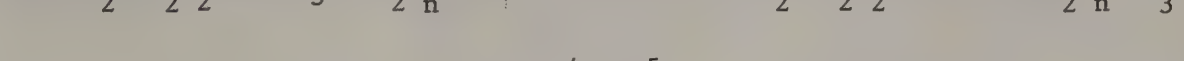


suivant le mécanisme ci-après :



II.3.2 - Dérivés phosphorés

Les composés organophosphorés porteurs d'un atome d'hydrogène sur le phosphore conduisent, en présence d'AIBN, à des produits d'addition avec des rendements de l'ordre de 30% (49).



n = 4 ou 5

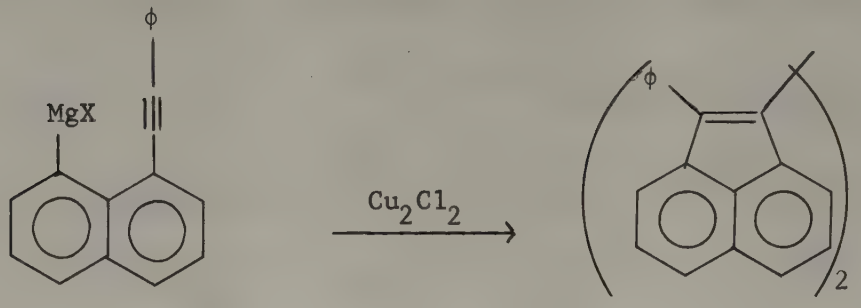
II.4 - Autres dérivés

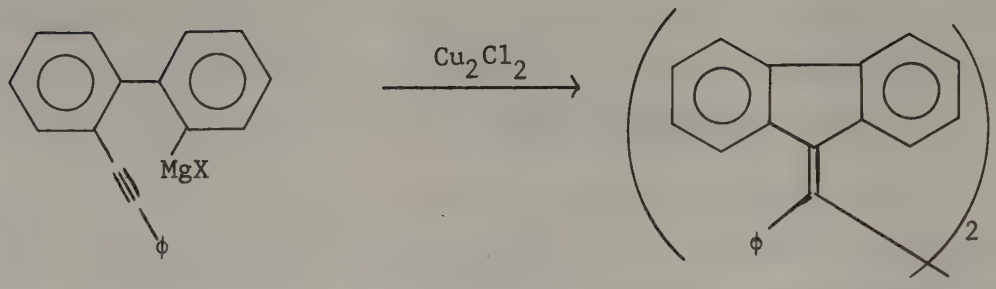
Nous parlerons des dérivés organosiliciés et organométalliques dans le cadre du chapitre suivant (p.39).

III - CYCLISATIONS RADICALAIRES DE DERIVES ACETYLENIQUES

Bien que les réactions d'additions radicalaires intramoléculaires aient été plus étudiées avec les doubles liaisons qu'avec les triples liaisons, la bibliographie contient différents travaux intéressants sur les acétyléniques.

* La cyclisation d'organométalliques acétyléniques a été observée (50) et un mécanisme radicalaire a été parfois proposé (50a).

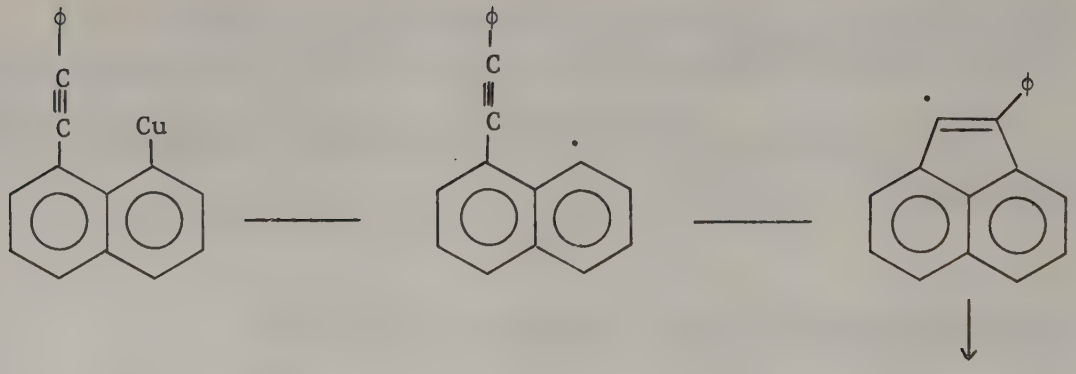




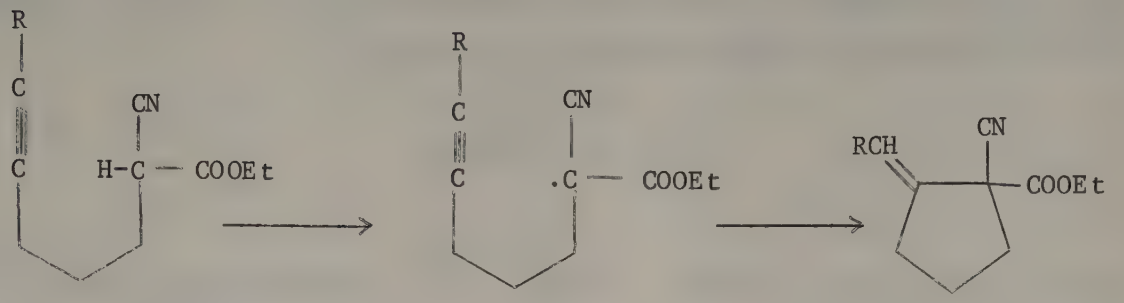
On a considéré que l'organocuivrique est une source de radicaux :

$$RCu \longrightarrow R^{\bullet} + Cu^{\bullet}$$

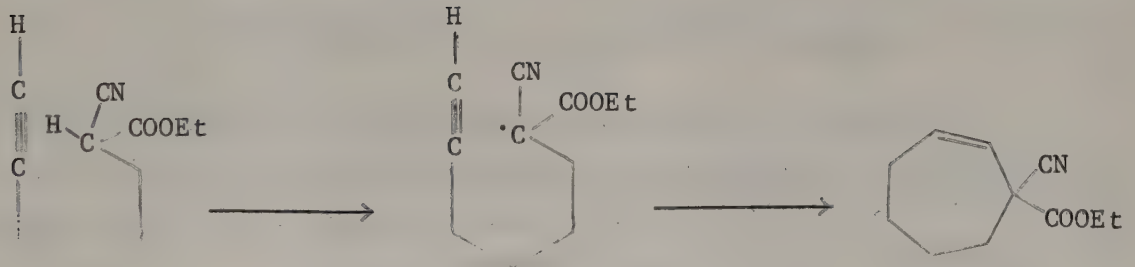
Par exemple :



* L'addition intramoléculaire des radicaux cyanacétate d'éthyle à des triples liaisons donne des dérivés cycliques insaturés avec des rendements convenables (51).

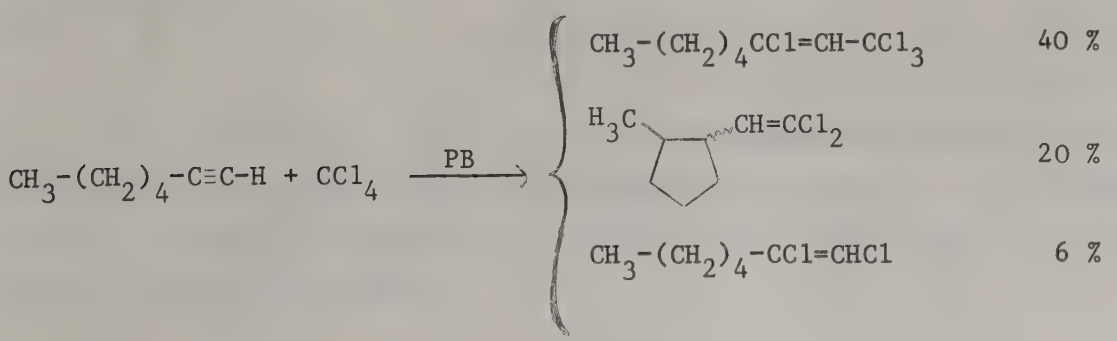


(R= H , Rdt = 27% ; R= Me , Rdt = 63% ; R= Me_2COAc , Rdt= 59%)



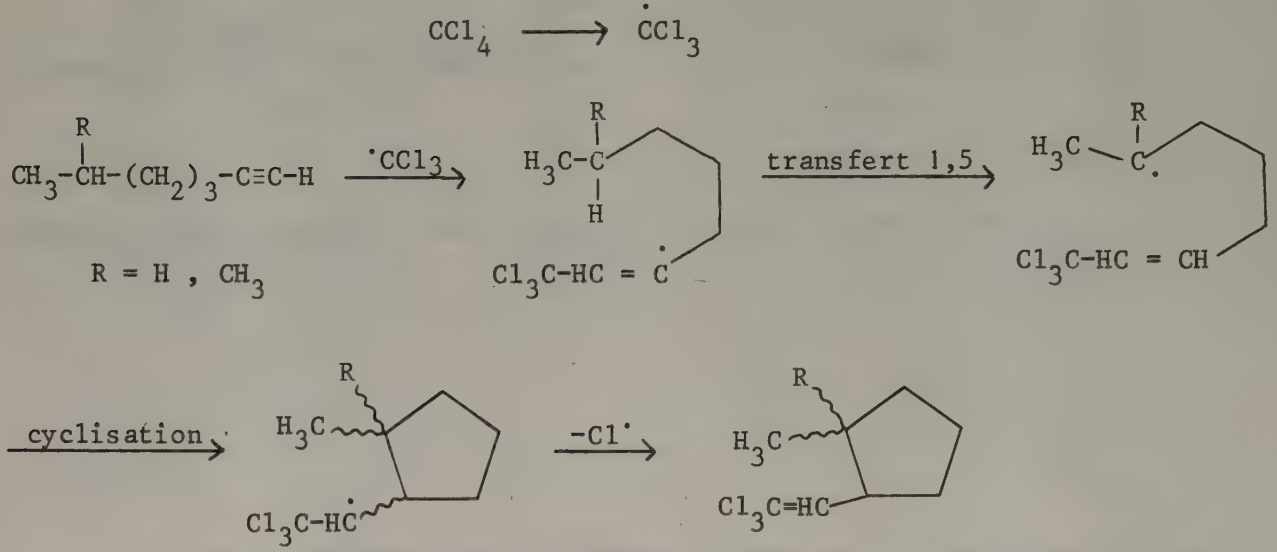
* HEIBA et DESSAU ont rapporté divers exemples :

- 1'addition du tétrachlorure de carbone à 1'heptyne-1 et au méthyl-6 heptyne-1, en présence de PB, conduit à différents produits (52) :



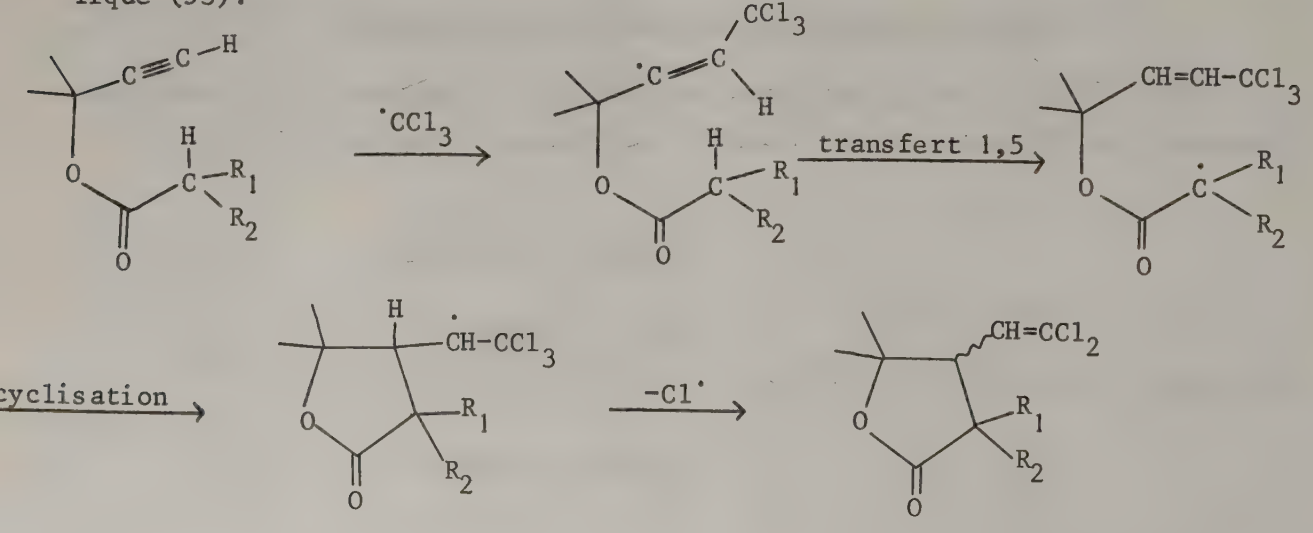
Avec $BrCCl_3$, on n'obtient que le produit d'addition normalement attendu.

Le mécanisme proposé fait intervenir un transfert d'hydrogène 1,5 à partir du radical vinylique initialement formé. Un atome de chlore en β est ensuite éliminé. Le bromotrichlorométhane, meilleur agent de transfert que le tétrachlorure de carbone, empêche ce processus.

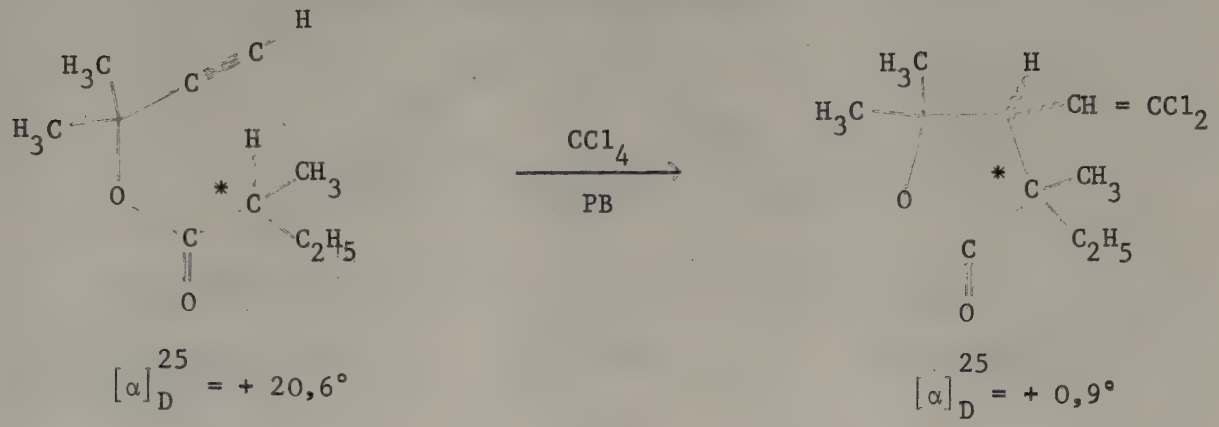


Le cycle à 5 chaînons se forme quinze fois plus vite que le cycle à six chaînons. La réactivité d'un hydrogène primaire est 22 fois plus faible que celle d'un hydrogène secondaire (ceci explique la très faible importance de la cyclisation dans le cas de l'hexyne-1).

- les esters propargyliques présentent un intérêt particulier, notamment lorsqu'il y a migration d'hydrogène à partir d'un carbone tertiaire ou benzylique (53).



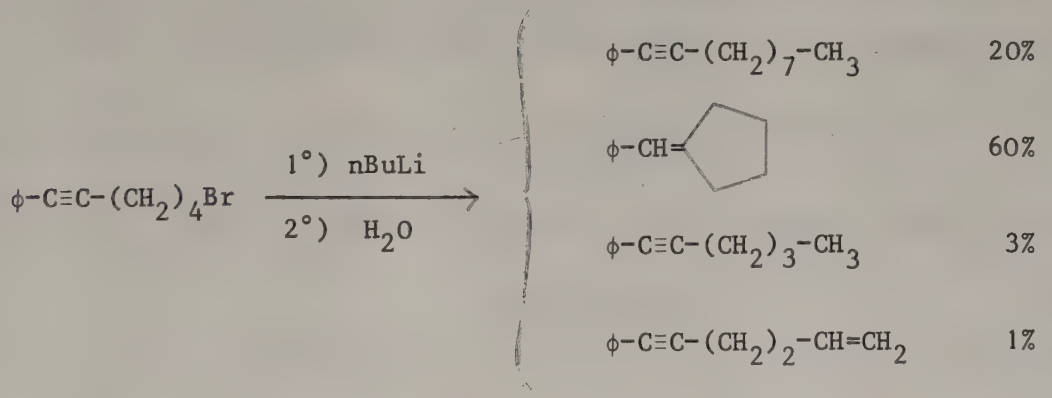
Si on part d'esters optiquement actifs ($R_1 \neq R_2$), les β-dichloro-vinyl γ-lactones substituées sont optiquement actives.



$[\alpha]_D^{25} = + 20,6°$ $\qquad$ $[\alpha]_D^{25} = + 0,9°$

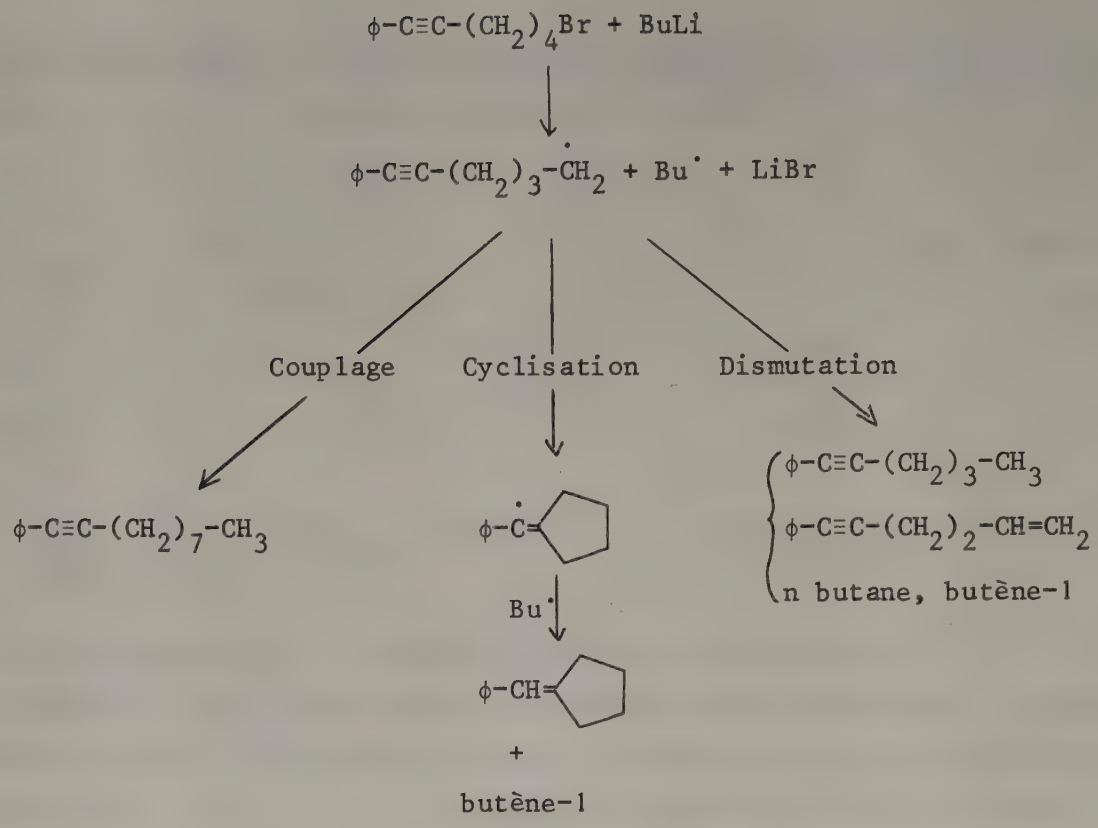
L'activité optique résiduelle peut être attribuée au fait que le transfert d'hydrogène intramoléculaire est plus rapide que la racémisation. Le radical n'aurait pas le temps de devenir plan et/ou la rotation autour de la liaison C-C(=O) ne pourrait s'effectuer.

* Une cyclisation par voie apparemment radicalaire se produit dans la réaction suivante (54) :



Le phényl-1 cyclohexène, s'il se forme, ne constitue pas plus de 0,05% du mélange.

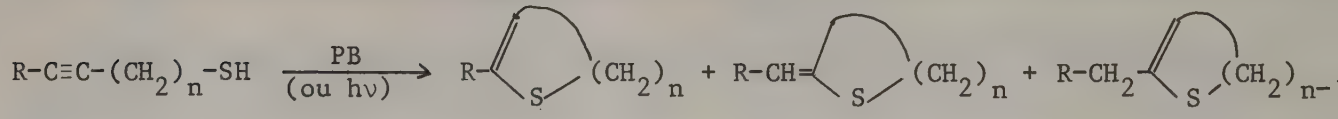
Les conditions expérimentales laisseraient prévoir un mécanisme par carbanion ; mais l'hydrolyse à l'eau lourde fournit trop peu de composés deutériés pour que l'on puisse retenir cette hypothèse. De plus, les deux derniers dérivés semblent être des produits de dismutation ; on a aussi pu mettre en évidence la présence de radicaux (55a) . Tout ceci a permis de suggérer le schéma suivant :



La présence du butène-1 a été mise en évidence.

Il est maintenant bien connu que les réactions des organolithiens avec les bromures d'alkyle mettent en jeu des radicaux libres (55a et b).

* On a également rapporté la cyclisation de thiols acétyléniques (56).

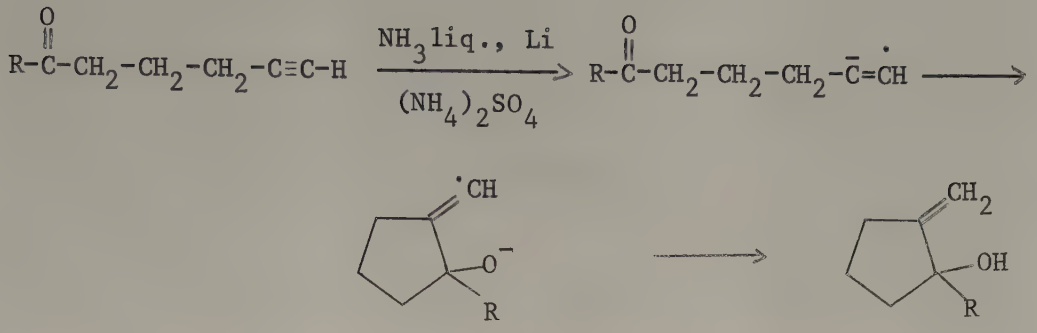


R=H majoritaire

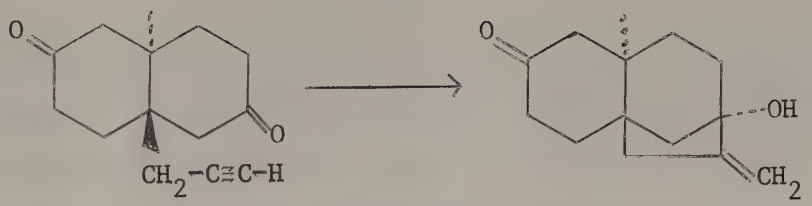
R=ϕ ou CH_3 majoritaire

* Avec les cétones γ-acétyléniques, un mécanisme par radical-anion donne, entre autres produits, un dérivé cyclique (57).

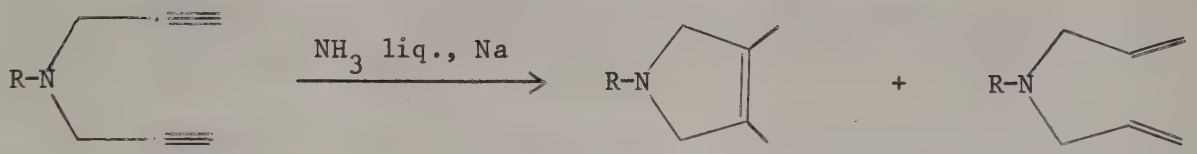
Premier exemple :



Deuxième exemple :



Il en est de même avec les dipropargylamines (58).



CHAPITRE III

RADICAUX VINYLIQUES : ASPECTS STEREOCHIMIQUES

Les radicaux vinyliques ont été étudiés par de nombreux chercheurs durant les dernières années, (59) et (60). Les nombreuses approches du sujet (chimiques, physiques ou théoriques) fournissent une bonne idée des aptitudes stéréochimiques de ces espèces intermédiaires qui apparaissent :

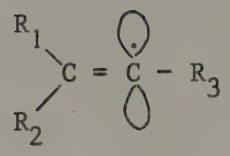
- lors d'additions radicalaires aux alcynes,
- lors de la décomposition de dérivés peroxygénés insaturés,
- lors de la réduction d'halogéno-alcènes.

Après quelques considérations générales, nous aborderons l'étude de ces différents cas. Nous envisagerons ensuite plus brièvement les approches physiques et théoriques du problème.

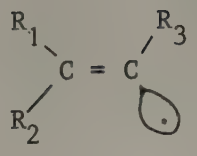
Les radicaux vinyliques peuvent posséder une configuration linéaire (hybridation sp), 1, ou une configuration courbe (hybridation sp^2), 2. Les questions fondamentales concernant un radical vinylique sont les suivantes :

a) Quelle est la configuration stable : 1 ou 2 ?

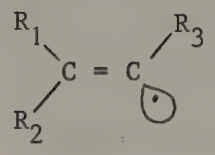
b) Si c'est 2, quelle est la vitesse relative du processus d'inversion $2 \rightleftarrows 3$?



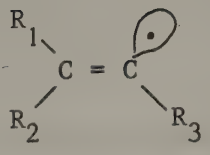
1



2



2



3

Une information structurale directe est difficile à obtenir car ces espèces chimiques sont très réactives. Cependant, elles conduisent à des dérivés éthyléniques qui fournissent des indications utiles pour répondre, au moins en partie, aux questions précédentes. Trois éventualités sont à retenir :

- cas I . Radical vinylique linéaire

Avec un intermédiaire linéaire, les alcènes* cis et trans peuvent se former, leur rapport étant déterminé par les aspects stéréosélectifs** des étapes de transfert (k_c et k_t).

---

* Nous appellerons "alcènes" les composés éthyléniques obtenus après l'étape de transfert, même s'ils contiennent d'autres éléments que du carbone et de l'hydrogène. D'autre part, pour différencier les deux isomères possibles, nous leur attribuerons formellement les noms "cis" et "trans" ; en effet, le plus souvent, les alcènes obtenus possèdent deux atomes d'hydrogène sur la double liaison.

** Un *processus stéréospécifique* sera celui dans lequel la configuration du produit formé est reliée à celle de l'intermédiaire ; on peut avoir soit rétention, soit inversion de la configuration originale.

Un *processus stéréosélectif* sera celui dans lequel il n'y a aucune relation entre la configuration de l'intermédiaire et celle du produit final, mais dans lequel il y a formation favorisée de l'un des stéréoisomères possibles.

- cas II . Radicaux vinyliques courbes, inversion rapide.

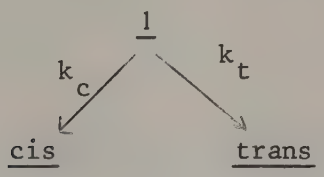
Avec des intermédiaires courbes, si l'inversion est plus rapide que le transfert, le rapport des produits est déterminé à la fois par les populations relatives des deux formes courbes et par les aspects stéréosélectifs des étapes de transfert.

- cas III . Radicaux vinyliques courbes, inversion lente.

Avec des intermédiaires courbes, si l'inversion est plus lente que le transfert, le rapport des produits éthyléniques est stéréospécifiquement** déterminé, le degré de stéréospécificité dépendant du rapport $k_{transfert}/k_{inversi}$

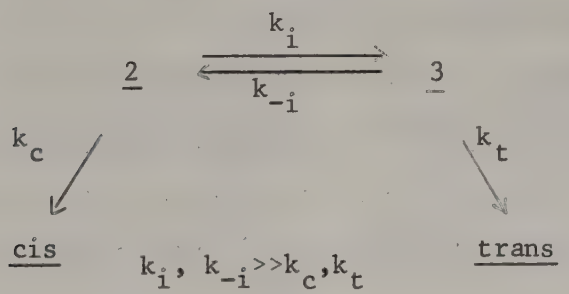
Cas I †

Radicaux vinyliques linéaires



Cas II

Radicaux vinyliques courbes, inversion rapide



Cas III

Radicaux vinyliques courbes, inversion lente

Schéma identique au précédent, mais avec k_i , $k_{-i} << k_c$, k_t .

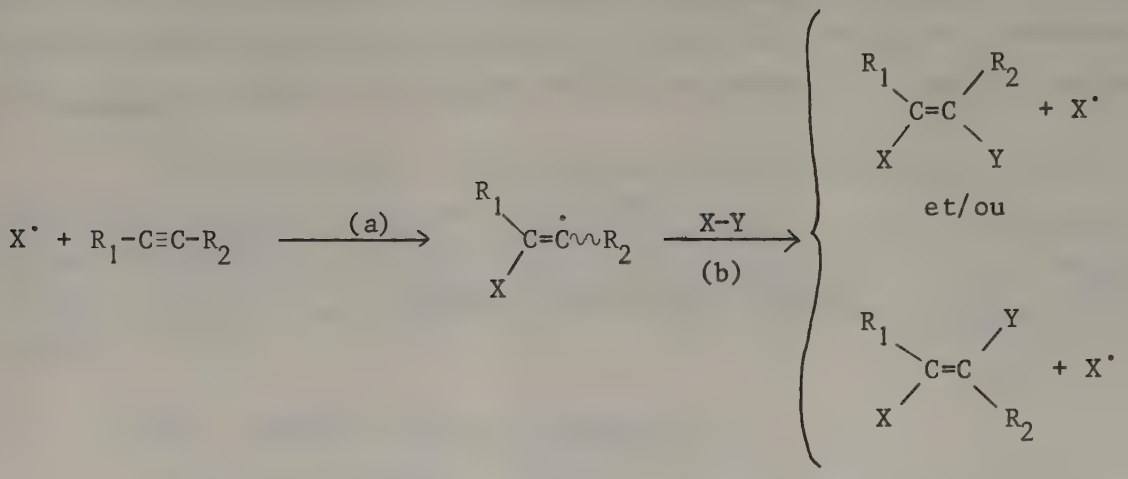
** voir note, page précédente.

† Afin de faciliter la lecture, ce tableau est repris en annexe.

I - APPROCHE CHIMIQUE DU PROBLEME

I.1 - Radicaux vinyliques obtenus par addition radicalaire aux acétyléniques.

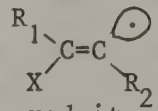
Les radicaux vinyliques sont formés comme espèces transitoires dans les additions radicalaires aux acétyléniques. Nous rappellerons le mécanisme :



(a) X· s'additionne à l'acétylénique pour conduire à un radical vinylique.

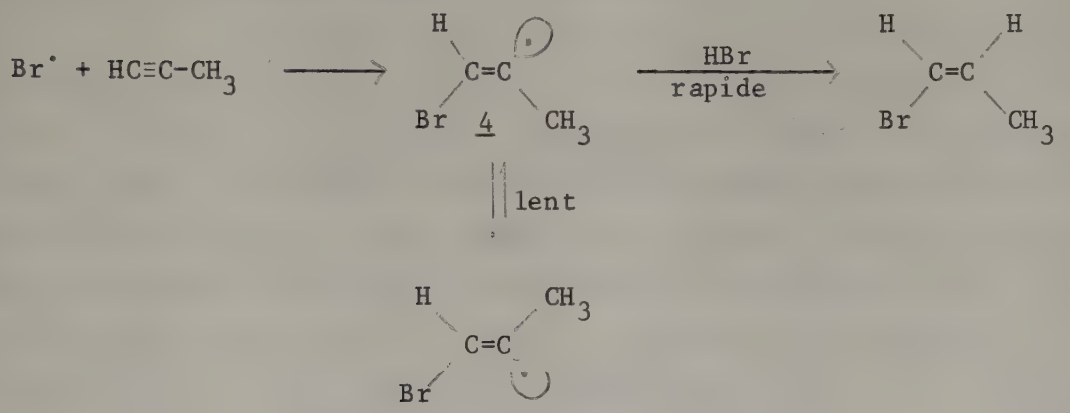
(b) Ce radical arrache Y· au composé XY .

Si on admet ce processus, on n'est renseigné sur la stéréochimie de l'étape d'addition initiale (a) que si le radical formé est courbe et si l'inversion est plus lente que le transfert.

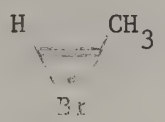
Par exemple, si l'étape (a) conduit au radical  et si on se trouve dans le cas III, on observera globalement un produit de trans-addition. Mais si on se trouve dans les cas I ou II, la stéréochimie des produits est indépendante de l'étape d'addition initiale.

I.1.1 - Addition de HBr

SKELL et ALLEN (61) montrent que le bromure d'hydrogène s'additionne au propyne en phase liquide à -78°C pour donner le cis bromo-1 propène-1 . Ils suggèrent que la réaction est une addition, stéréospécifiquement trans, d'un atome de brome conduisant à un radical méthyl-1 bromo-2 vinyle de configuration stable, 4, qui transfèrerait plus rapidement qu'il ne s'inverserait (cas III).



La structure proposée pour l'intermédiaire n'est pas certaine : en effet, ABELL et PIETTE (62) ont montré par RPE l'existence d'une espèce pontée 5 qui rendrait compte de la préférence pour le dérivé cis.



5

Notons que SKELL et ALLEN n'excluent pas cette possibilité.

I.1.2 - Addition de composés soufrés

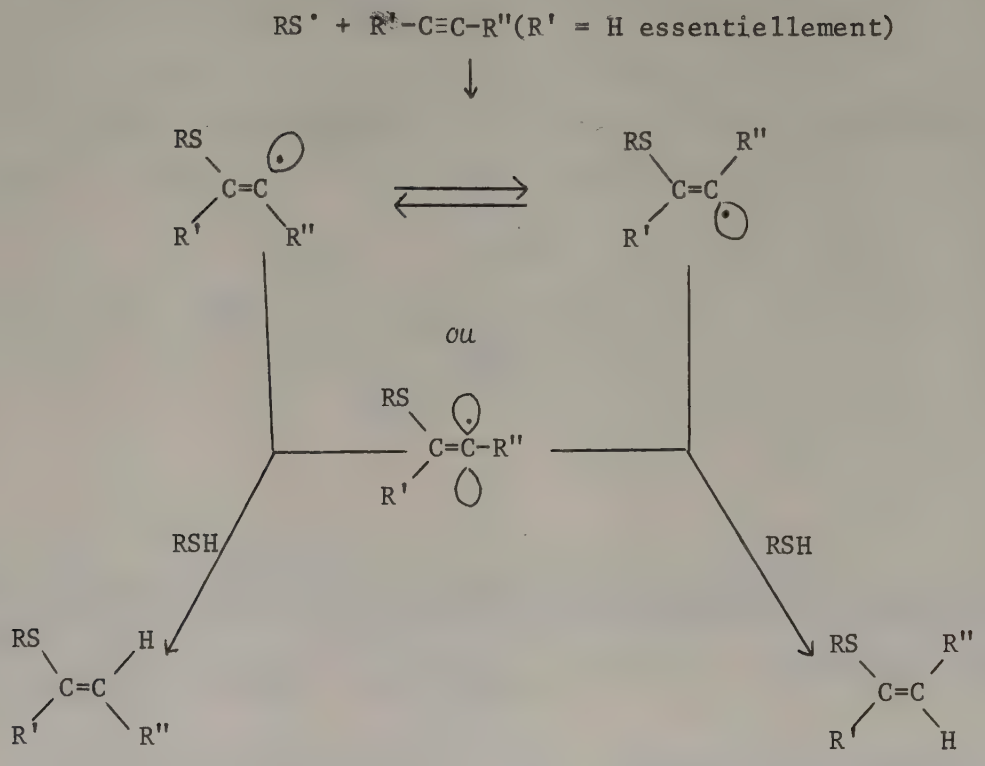
Les travaux effectués récemment par plusieurs groupes de chercheurs ont founi des informations stéréochimiques utiles, bien que le problème soit compliqué par :

- l'isomérisation possible des produits d'addition initiaux par les radicaux thiyles,

- l'addition possible de deux molécules du dérivé soufré sur la liaison acétylénique,

- l'isomérisation possible cis-trans des thiols éthyléniques dans les conditions de photolyse souvent utilisées.

Le schéma de principe est le suivant :



I.1.2.1 - OSWALD et collaborateurs (63) ont étudié l'addition de thiols au phénylacétylène. Ils ont observé principalement la présence des alcènes cis dans les mélanges réactionnels. Une isomérisation cis-trans s'effectue rapidement en présence de quantités catalytiques de thiol aromatique de sorte que le rapport final des produits dépend des conditions expérimentales. On peut cependant minimiser ce facteur en travaillant en présence d'un grand excès de phénylacétylène par rapport au thiol (excès de 22 fois) ; de cette façon le benzènethiol s'additionne au phénylacétylène à 0°C pour conduire à plus de 95% de dérivé cis, bien que de telles conditions favorisent une plus grande durée de vie du radical intermédiaire et une plus grande chance d'inversion de configuration.

$$PhSH + HC{\equiv}C\text{-}Ph \xrightarrow{0°C} PhS\text{-}CH{=}CH\text{-}Ph \qquad cis > 95\%$$

I.1.2.2 - KAMPMEIER et CHEN (64) ont observé que l'addition de l'acide thioacétique à l'hexyne-1 (hexyne/acide thioacétique ∿ 6) donne un rapport d'adduits cis/trans = 82/18 . A l'équilibre, ce rapport devient 50/50 ; cela signifie que le produit cinétique est plus riche en l'isomère thermodynamiquement le moins stable.

La prédominance du dérivé cis résulte d'une capture stéréosélective des radicaux vinyliques ($k_c > k_t$). KAMPMEIER et CHEN excluent le cas III ; pour qu'un tel schéma soit possible, l'addition initiale du radical thiyle à l'hexyne-1 devrait donner un mélange des précurseurs radicalaires des oléfines cis et trans dans le rapport 82/18 ; il ne semble pas concevable, selon les auteurs, qu'il y ait une si grande différence de comportement stéréochimique entre un radical thiyle et un atome de brome (cf. I.1.1, p.35). Les travaux ne permettent pas de trancher entre les deux autres cas. Si on se trouve dans le cas II, le rapport cis/trans= 82/ reflète alors la différence — de l'ordre de 1 kcal.mole^{-1} — des énergies libres des états de transition conduisant aux deux alcènes.

I.1.2.3 - WEDEGAERTNER et collaborateurs (65) ont étudié l'addition radicalaire de l'éthylmercaptan à l'éthoxyacétylène dans le pentane, en maintenant un excès d'acétylénique pour supprimer l'isomérisation des produits. Les proportions cis/trans des éthoxy-1 (éthylthio)-2 éthylènes sont déterminées en fonction du degré d'avancement de la réaction. Les échantillons aux plus bas taux de conversion montrent que le rapport des produits cis/trans est supérieur à 100 (produit cinétique), la concentration en mercaptan allant de 1,01 à 8,1.10^{-4} mole.l^{-1}. Le rapport thermodynamique est cis/trans = 0,37 .

Le rapport cinétique cis/trans très élevé peut être expliqué par une trans-addition du radical thiyle conduisant à un radical vinylique cis qui transfère avec le mercaptan plus rapidement qu'il ne s'isomérise (cas III). On ne peut envisager le cas II : en effet, cela nécessiterait une forte différence — en fait peu raisonnable — entre les énergies des états de transition des étapes de transfert. U radical linéaire intermédiaire (cas I) pourrait cependant fournir une stéréosélectiv suffisante pour rendre compte des résultats.

Les calculs théoriques indiquent que les radicaux α-oxyvinyliques sont courbes (60) ; ainsi le cas III est l'interprétation la plus vraisemblable.

Conclusion . Le schéma de principe ne peut être généralisé à tout système acétylénique-radical thiyle. Dans chaque cas particulier, si des radicaux vinyliques courbes sont bien les intermédiaires, un éventail de résultats stéréochimiques, dépendant des valeurs relatives des vitesses d'inversion et de transfert est possible (allant de 100% de stéréosélectivité à 100% de stéréospécificité).

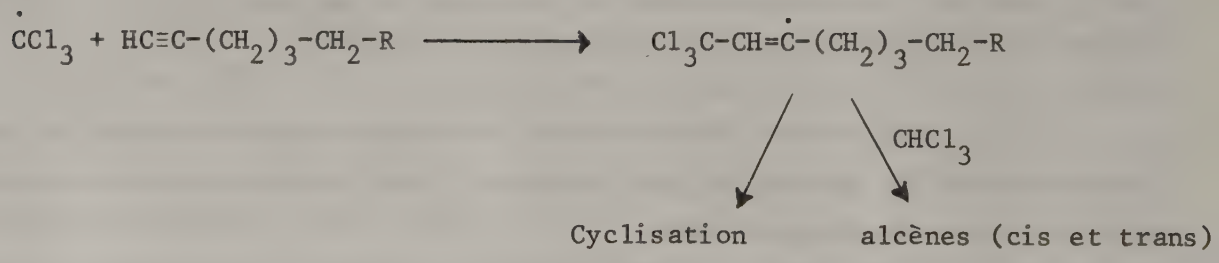
I.1.3 - Addition de composés divers

I.1.3.1 - Polyhalogénométhanes

L'addition du chloroforme (52) et du tétrachlorure de carbone (66) à l'hexyne-1 et à l'octyne-1, catalysée par PB, donne, dans des conditions de contrôle cinétique, un mélange d'alcènes dans lequel prédomine nettement l'isomère cis.

Les auteurs pensent que ces résultats reflètent, comme dans le cas des additions des radicaux thiyles, la différence des énergies libres des états de transition conduisant aux produits.

Rappelons que dans ces réactions, il y a compétition entre la formation d'oléfines et la cyclisation intramoléculaire (cf. p. 25).



I.1.3.2 - Trichlorosilane

L'addition de $SiHCl_3$ (67) à différents carbures acétyléniques, en présence de PB, conduit à un mélange d'alcènes dans un rapport cis/trans voisin de 75/25, pratiquement constant au cours du temps (variation maximum : 10%) . La réaction semblerait donc être sous contrôle cinétique. Le tertiobutylacétylène, cependant, donne le dérivé trans et un diadduit.

Les auteurs montrent l'existence d'une faible isomérisation du dérivé cis par le radical $^{\cdot}SiCl_3$.

I.1.3.3 - Organométalliques

Quelques additions d'hydrure d'étain sur des acétyléniques vrais ont été rapportées (68, 69) . Elles ne donneraient que l'alcène trans, mais une isomérisation par les radicaux stanniques n'est pas du tout à exclure, comme l'ont montré KUIVILA et collaborateurs (70).

L'hydrure de triméthylplomb aurait un comportement semblable (71).

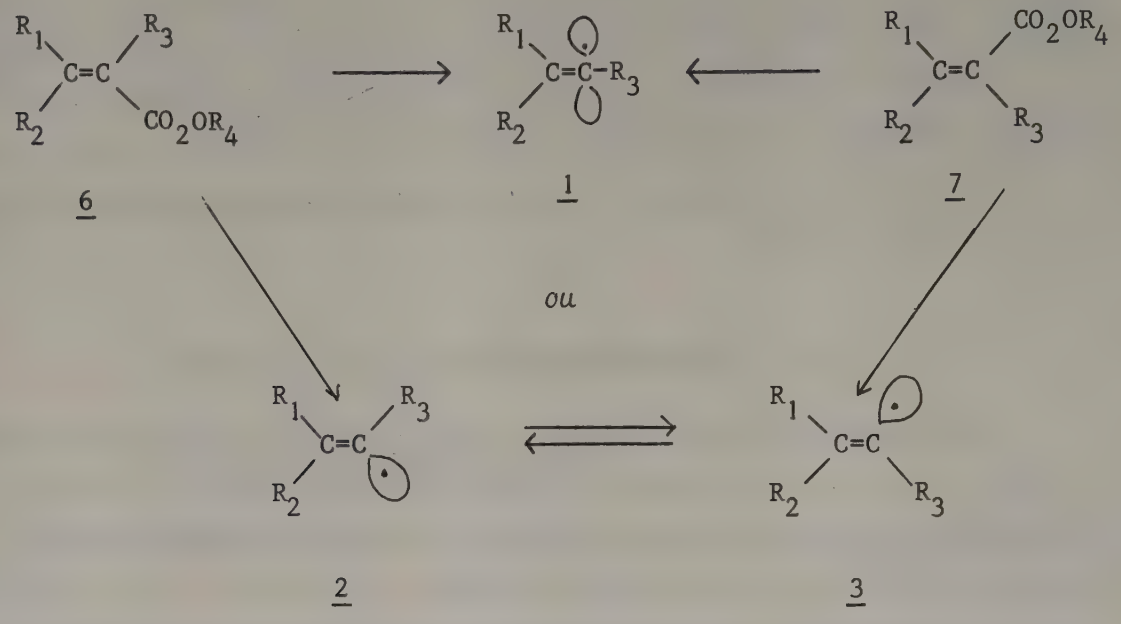
I.1.3.4 - Ethers cycliques

Le tétrahydrofuranne (72a et b) et l'oxétanne (72b) donnent initialement des adduits 1/1 quand on les oppose à l'acétylène dicarboxylate de méthyle sous l'influence de divers initiateurs de radicaux ; le rapport des alcènes cis/trans est d'environ 30/70, alors que le produit thermodynamique est de l'ordre de 50/50 . AHLGREN semble penser que les cas I et II sont les plus probables : la différence des énergies libres entre les deux états de transition serait de l'ordre de 0,6 kcal.mole^{-1}.

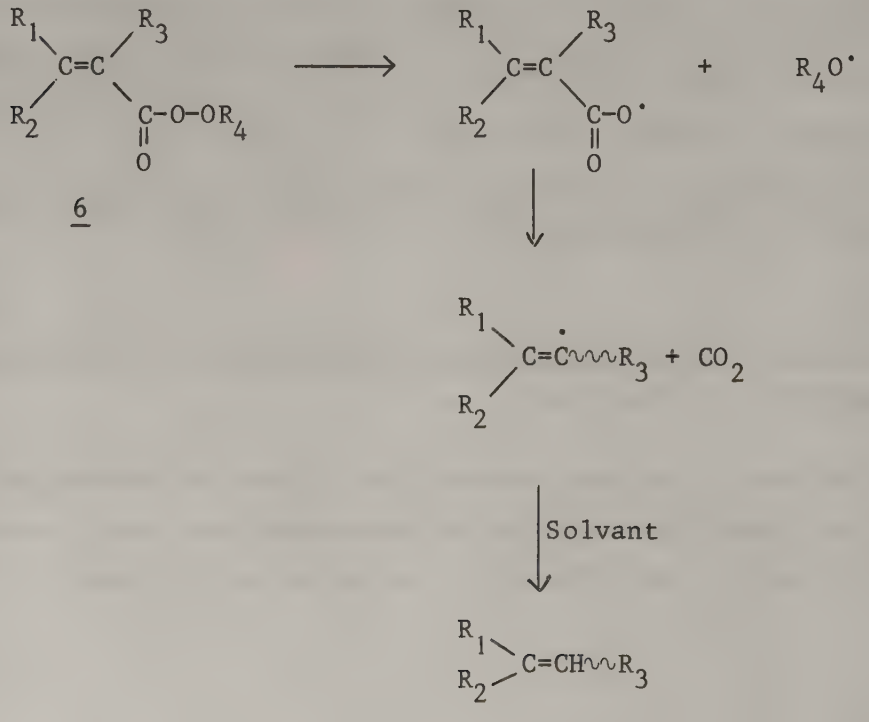
I.2 - Radicaux vinyliques obtenus par décomposition de dérivés peroxygénés insaturés

Les radicaux vinyliques peuvent être engendrés stéréospécifiquement par décomposition homolytique de dérivés peroxygénés insaturés isomères. On a utilisé des peresters de tertiobutyle et des peroxydes de diacyle. L'avantage de

tels composés est évident : les radicaux vinyliques initialement créés sont de forme cis ou de forme trans. Si le radical vinylique est de préférence linéaire, le perester donne 1 . Donc 6 donnera 2 (ou 1) et 7 donnera 3 (ou 1).

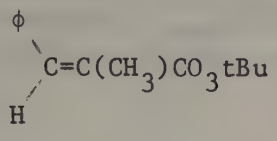


La décomposition procède par rupture homolytique de la liaison O-O suivie d'une décarboxylation des radicaux acyloxy formés (73). Par exemple, on a, à partir de 6 :



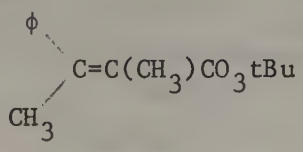
I.2.1 - Radicaux α-alkyl et α-arylvinyles

SINGER et KONG (74) d'une part, KAMPMEIER et FANTAZIER (75) d'autre part, ont étudié la décomposition thermique des isomères cis et trans des dérivés 8 à 11 dans des solvants hydrocarbonés.



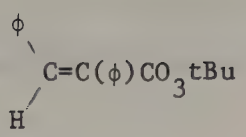
8

α-méthyl percinnamate de tertiobutyle



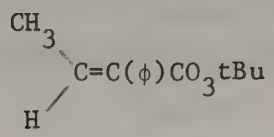
9

α,β-diméthyl percinnamate de tertiobutyle



10

α-phényl percinnamate de tertiobutyle



11

α-phényl percrotonate de tertiobutyle

Le même rapport de produits éthyléniques correspondants est obtenu (Tableau I), quelle que soit la stéréochimie du perester initial.

Tableau I

Décomposition de peresters de tertiobutyle dans des solvants hydrocarbonés

Peresters cis ou trans	Solvant	Rapport éthylénique cinétique cis/trans	Rapport éthylénique thermodynamique cis/trans	Référence
8	Toluène[a]	0,76	∿ 0,33	74
	Cyclohexène[a]	0,84		
	Cumène[a]	1,55		
9	Cumène[a]	∿ 1,15	∿ 4	75
10	Cyclohexène[a]	∿ 4	∿ 0,1	74
	Cumène[a]	∿ 6		
11	Toluène[b]	1,39	∿ 0,33	75
	Cyclohexène[b]	1,58		
	Cumène[b]	2,45		

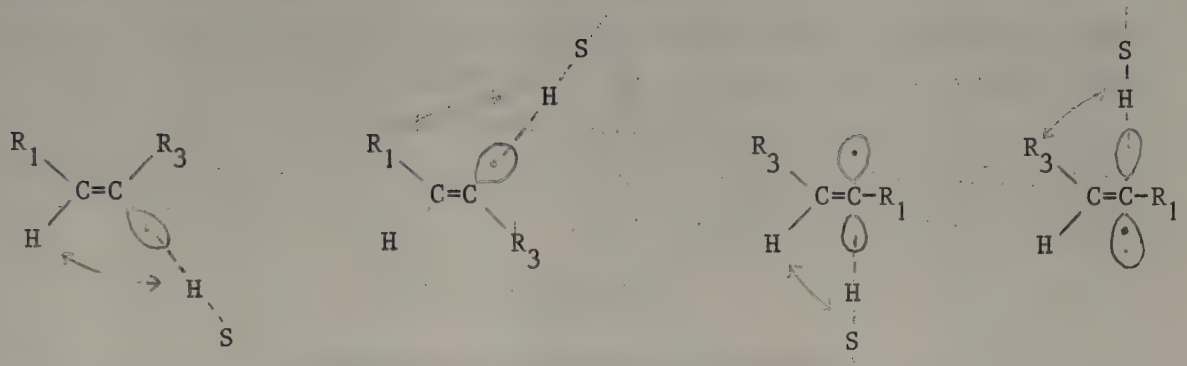
(a) température : 110° (b) température : 105°

Dans chaque exemple, il y a une stéréosélectivité qui peut être expliquée par les cas I ou II. De plus, les valeurs trouvées, variables selon le solvant considéré, sont nettement différentes du rapport thermodynamique : le mélange est enrichi en l'isomère le moins stable. Cette tendance est encore accentuée si le solvant est plus volumineux.

Ces résultats reflètent les différences stériques entre les états de transition conduisant aux alcènes. On peut le voir aisément sur les schémas suivants :

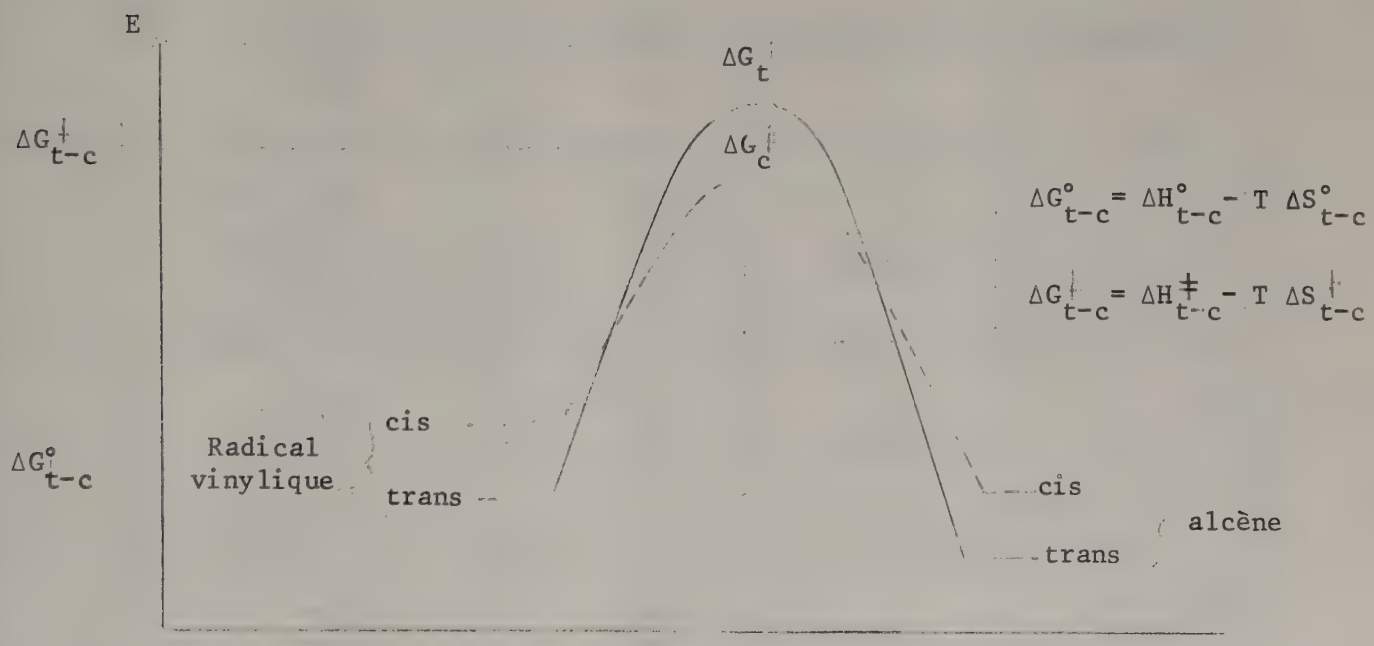
Cas d'un radical courbe

Cas d'un radical linéaire



12a 13a 12b 13b

12a et 12b correspondent à l'état de transition le plus bas, 13a et 13b au plus élevé. En effet, dans 13a et 13b l'approche du solvant se fait du côté le plus encombré alors que dans 12a et 12b elle est beaucoup plus facile (on aurait $k_c > k_t$). Ceci expliquerait l'enrichissement en l'isomère thermodynamiquement le moins stable. Le chemin de la réaction aurait l'aspect suivant :



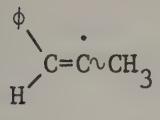
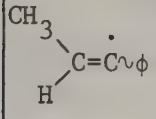
Cas I : $\Delta H^{\circ}_{t-c} = 0$

Cas II : le radical trans est le plus stable.

Des effets de température ont permis de préciser la nature linéaire ou courbe du (des) radical (aux) intermédiaire(s) . Nous avons rassemblé dans le tableau II les rapports éthyléniques cis/trans obtenus avec les radicaux α-méthyl β-phényl vinyle, 14, et α-phényl β-méthyl vinyle, 15, dans certains hydrocarbures à différentes températures (74,76). Ces radicaux ont été engendrés par thermolyse ou photolyse, soit des peresters, soit des peroxydes de diacyle correspondants.

Tableau II

Rapport des produits éthyléniques
en fonction de la température dans des solvants hydrocarbonés

Radical	Solvant	Température (°C)	Rapport éthylénique cis/trans
 14	Toluène	110 90 79 1	0,76 0,68 0,65 0,50
	Cyclohexène	110 80 1 - 75	0,84 0,77 0,59 0,38
	Cumène	110 79 1 - 75	1,55 1,44 1,34 1,22
 15	Toluène	105 50 22 0	1,39 1,42 1,43 1,45
	Cyclohexène	105 48 22 0	1,58 1,77 1,87 2,10
	Cumène	105 50 25 0	2,45 3,15 3,70 4,55

Les courbes Log(cis/trans) en fonction de (1/T) sont des droites (Fig. 1 et 2).

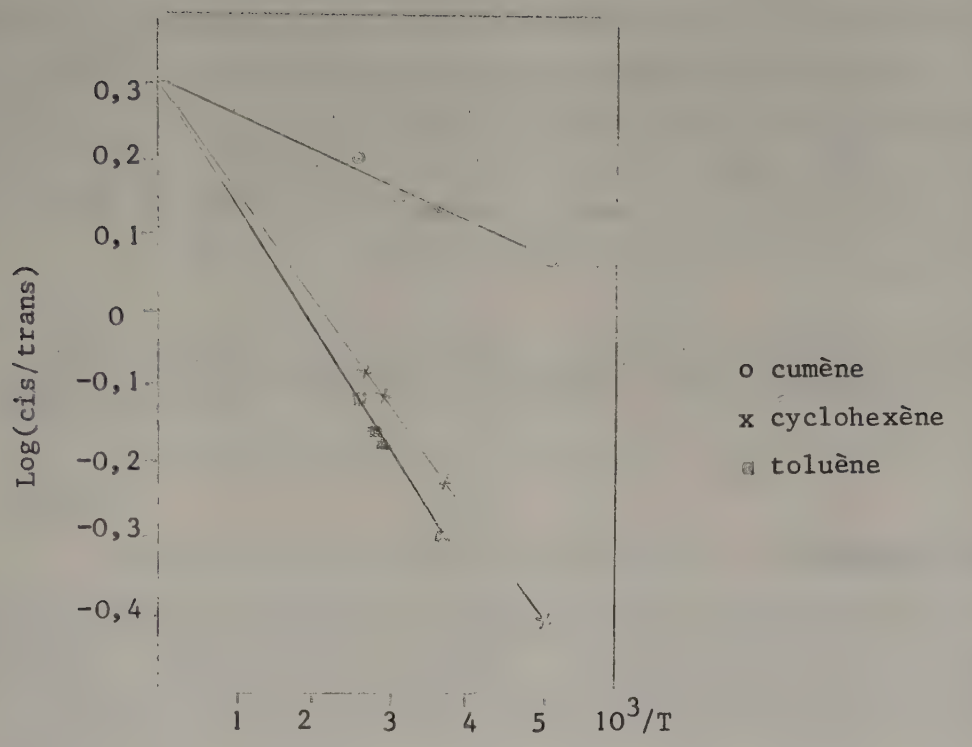


Fig. 1 - Alcènes provenant du radical α-méthyl β-phényl vinyle, 14.

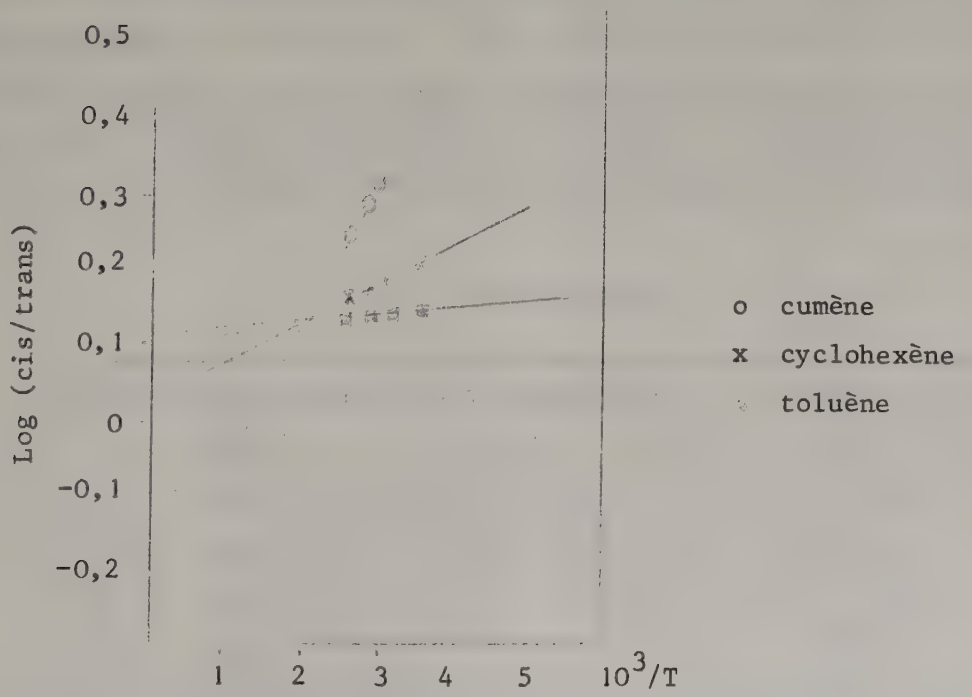


Fig. 2 - Alcènes provenant du radical α-phényl β-méthyl vinyle, 15.

Aspect théorique

- Si on se trouve dans le cas I, l'expression de la pente de la droite est $\Delta H^{\ddagger}_{t-c}/2,3R$ où $\Delta H^{\ddagger}_{t-c}$ est la différence entre les enthalpies d'activation des états de transition conduisant aux alcènes cis et trans. Ce terme, qui montre l'étendue de la stéréosélectivité du système, doit être positif, car l'approche du solvant dans l'état de transition conduisant à l'alcène trans implique des interactions non liantes plus importantes avec les groupes sur le carbone en β que dans l'autre état de transition.

- Si on se trouve dans le cas II, la pente devient $(\Delta H^{\ddagger}_{t-c} + \Delta H^{\circ}_{t-c})/2,3R$, où ΔH°_{t-c} est la différence des enthalpies de formation des deux radicaux isomères.

Analyse des résultats

- Cas de 14 . Des pentes négatives sont obtenues avec le système 14 (74) (fig. 1) . Les auteurs pensent se trouver dans le cas II ; les pentes négatives reflèteraient la prédominance du terme ΔH°_{t-c} qui est négatif, le radical trans étant plus stable que le cis. La taille du donneur augmentant, le terme $\Delta H^{\ddagger}_{t-c}$ croît. Il en résulte un terme global moins négatif.

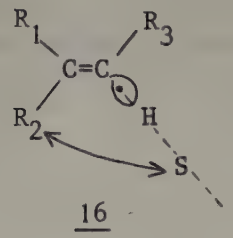
- Cas de 15 . Avec le système 15 on obtient des pentes positives (76) (fig. 2). On se trouverait ici dans le cas I . De plus, on a porté, dans le tableau III, les différences d'enthalpies pour les deux systèmes considérés ; les valeurs déterminées en prenant le toluène comme référence, indiquent que la stéréosélectivité est plus importante pour le système 15 .

Tableau III

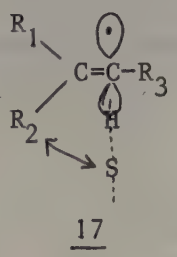
Solvant	Différences d'enthalpies ($kcal.mole^{-1}$)			
	14		15	
Toluène	-0,74*	(0,00)**	0,04*	(0,00)**
Cyclohexène	-0,64	(0,10)	0,22	(0,18)
Cumène	-0,21	(0,53)	0,87	(0,83)

* Valeur déterminée à partir du tracé des droites.
** Le toluène est pris pour référence.

Or, KOPCHIK et KAMPMEIER (77) ont fait remarquer que l'on devait attendre une plus grande interaction stérique lors de l'approche d'un atome d'hydrogène dans le cas de 17 que dans celui de 16 .



16



17

Il s'ensuivrait donc, une plus grande stéréosélectivité pour un système linéaire.

On serait ainsi amené à conclure que 14 est courbe et que 15 est linéaire.

Différents auteurs ont déjà suggéré l'existence d'un radical linéaire phényl-1 vinyle $CH_2=\dot{C}\sim\phi$(3).De même la grande stéréosélectivité du radical α-phényl β-phényl vinyle (issu de 10) correspondrait à un radical linéaire. Les calculs théoriques montrent également une stabilisation du radical linéaire (voir p. 54).

On pourrait donc en conclure que les radicaux α-alkyl vinyles sont courbes et que les radicaux α-aryl vinyles sont linéaires.

Certains auteurs ont avancé une opinion différente sur la structure de ces derniers.

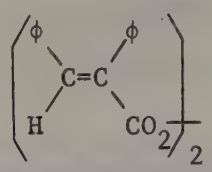
SIMAMURA (78) rapporte la décomposition des cis et trans percinnamates de tertiobutyle dans le tétrachlorure de carbone à 80 et 110°C (Tableau IV).

Tableau IV

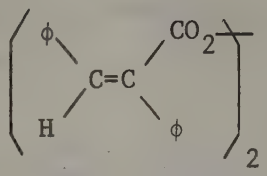
Percinnamate	Température	Chlorostilbènes cis/trans
cis	110	76/24
trans	110	76/24
cis	80	77/23
trans	80	84/16

L'auteur conclut que le radical α-phényl β-phényl vinyle ne doit pas être linéaire,pour rendre compte de la stéréospécificité partielle observée à 80°C. Les calculs théoriques effectués par SIMAMURA montrent cependant que le radical linéaire est le plus stabilisé.

TOKUMARU (79) rapporte la décomposition des peroxydes de diacyle 17 et 18 dans le chloroforme et le cumène (Tableau V).



17



18

Tableau V

Peroxyde	Solvant	Alcènes cis/trans
17	Chloroforme	89/11
18		20/80
17	Cumène	88/12
18		6/94

Ces valeurs ne seraient pas en faveur d'un radical linéaire. Mais elles sont très fortement controversées par SINGER (79b) à qui elles ne semblent pas du tout compatibles, pour des raisons thermodynamiques, avec ses propres travaux.

Il serait très intéressant de connaître les détails expérimentaux de (78) et (79) qui, à notre connaissance, n'ont jamais été publiés. En effet, on ne peut nullement exclure l'éventualité de transformations des produits, ce qui fausserait totalement les résultats bruts.

Un exemple de stéréospécificité partielle a été rapporté par SIMAMURA et collaborateurs (80). Les radicaux styryles dérivés des peroxydes de cinnamoyle, 19 et 20, sont captés par le bromotrichlorométhane avant que l'équilibre ne soit atteint. Par contre, avec le tétrachlorure de carbone, on obtient le même rapport éthylénique cis/trans à partir des deux isomères (Tableau VI).

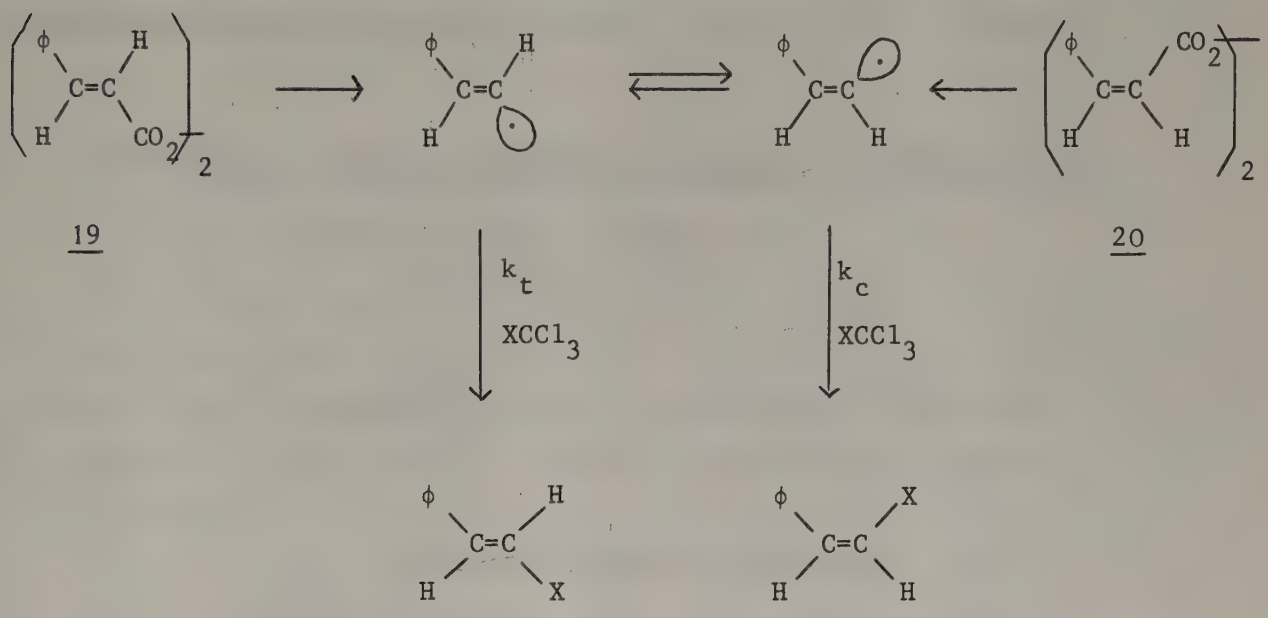


Tableau VI

T= 77°C

Nature du peroxyde	Solvant	Styrènes β-halogénés cis/trans
19	CCl_4	19/81
20	CCl_4	19/81
19	$BrCCl_3$	14/86
20	$BrCCl_3$	27/73

Ces travaux ont été partiellement repris par SINGER et KIM (81) sur l'isomère trans. Ils ont montré sans ambiguité aucune, que l'on ne pouvait pas tenir compte des résultats de SIMAMURA. En effet, les styrènes β-halogénés sont isomérisés et consommés dans les conditions expérimentales pour conduire à de nouveaux produits qui ont pu être aisément identifiés. Le schéma suivant est proposé :

$$\phi\text{-CH=CH-X} + {}^{\cdot}CCl_3 \longrightarrow \phi\text{-}\overset{\cdot}{C}H\text{-}\underset{\underset{X}{|}}{C}H\text{-}CCl_3 \longrightarrow \text{trans } \phi\text{-CH=CH-}CCl_3 + X^{\cdot}$$

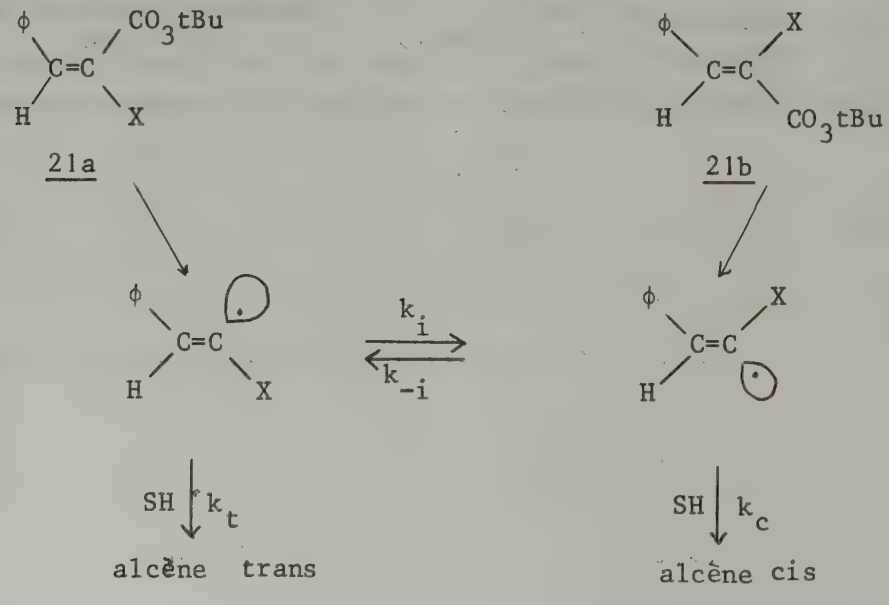
$$\text{trans } \phi\text{-CH=CH-X} + X^{\cdot} \rightleftharpoons \phi\text{-}\overset{\cdot}{C}H\text{-}CHX_2 \rightleftharpoons \text{cis } \phi\text{-CH=CHX} + X^{\cdot}$$

De plus, dans $BrCCl_3$:

$$\phi\text{-}\overset{\cdot}{C}H\text{-}CHBr_2 + BrCCl_3 \longrightarrow \phi\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}H\text{-}CHBr_2 + {}^{\cdot}CCl_3$$

I.2.2 - Radicaux vinyliques α-halogénés

La décomposition thermique des cis et trans α-chloro et α-bromo percinnamate de tertiobutyle, 21a et 21b, dans le cumène et le dihydroanthracène donne des rapports de produits éthyléniques différents (82) . Un tel comportement relève du cas III . Un calcul cinétique permet de déterminer les formules mathématiques donnant la valeur du rapport des alcènes formés.



- En partant du dérivé trans : $trans/cis = [k_t k_{-i}/k_c k_i] + k_t[SH]/k_i$

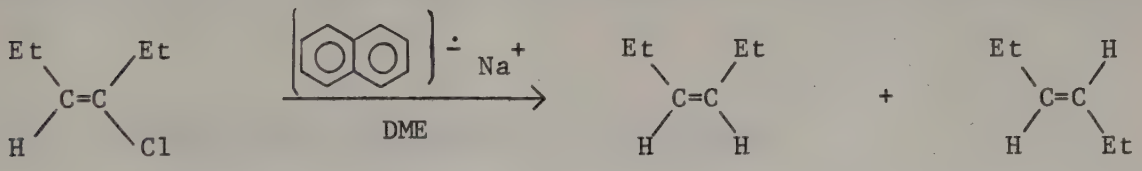
- En partant du dérivé cis : $cis/trans = [k_c k_i/k_t k_{-i}] + k_c[SH]/k_{-i}$

La spécificité dépendrait donc proportionnellement de la concentration en donneur d'hydrogène : c'est ce qui est observé pour 21a . De plus, les résultats indiquent que le dihydroanthracène réagit avec les radicaux considérés 40 à 60 fois plus vite que le cumène.

I.3 - Radicaux vinyliques obtenus par réduction d'halogéno-alcènes

I.3.1 - Travaux de SARGENT et BROWN (83)

Ces auteurs ont étudié la réaction du naphtalène - sodium avec les cis et trans chloro-3 hexènes-3 dans le THF et le DME à 0 et 27°C. Les seuls produits détectables sont un mélange d'alcènes cis et trans (Rdt > 98%) dans lequel prédomine toujours l'isomère trans. Le rapport éthylénique est cependant fonction du dérivé de départ.

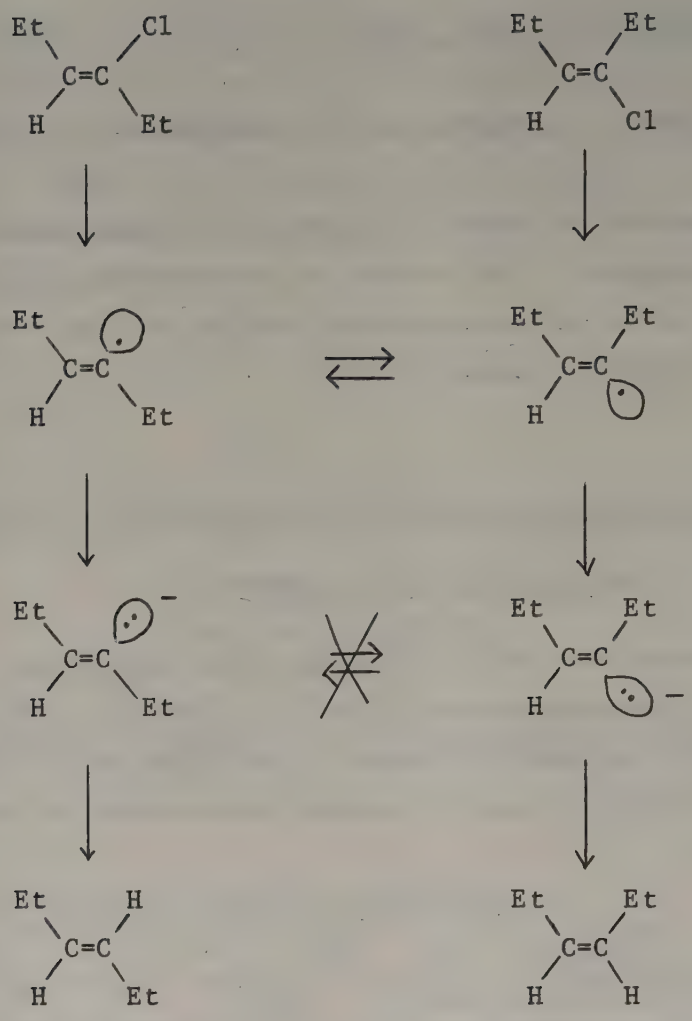


44% 56%

18% 82%

(expériences effectuées à 0°C)

Les auteurs suggèrent que la réaction passe initialement par l'intermédiaire de radicaux vinyliques courbes susceptibles de s'inverser ; mais, le radical donnerait par réduction un carbanion de configuration stable avant d'avoir atteint l'équilibre avec son isomère.



I.3.2 - Travaux de FRY et MITNICK (84)

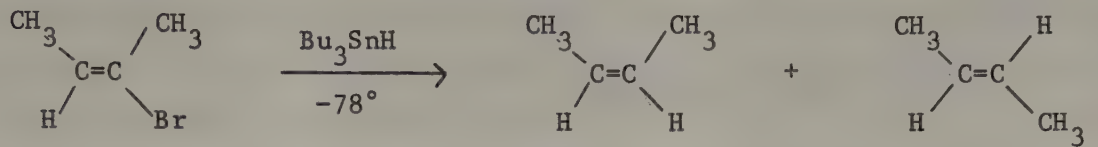
La réduction des cis et trans iodo-3 hexènes-3 par voie électrochimique conduit à des résultats et des interprétations tout à fait comparables aux précédents.

I.3.3 - Travaux de NEUMAN et HOLMES (85)

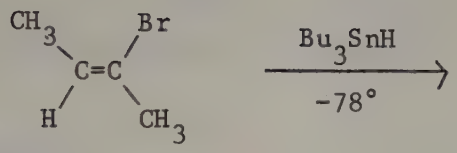
La décomposition photochimique des cis et trans iodo-4 heptènes-3 donne des rapports éthyléniques différents, mais il n'est pas exclu que des réactions secondaires perturbent les résultats.

I.3.4 - Travaux de KUIVILA (86)

Les cis et trans bromo-2 butènes-2 sont réduits par Bu_3SnH à -78°C d'une façon partiellement stéréospécifique.



57% 43%



15% 85%

A température ambiante la même réduction donne 65% de trans-butène-2 et 35% de cis-butène-2 . Il est parfaitement vraisemblable que l'on arrive à un équilibre dû à l'isomérisation des produits finaux par les radicaux stanniques(70

II - APPROCHE PHYSIQUE ET THEORIQUE DU PROBLEME

Nous n'indiquerons ici que les principaux résultats sans entrer dans le détail .

II.1 - Etude par résonance paramagnétique électronique

FESSENDEN et SCHULER ont montré que le radical vinyle (87), $H_2C=\dot{C}\sim H$, est courbe et qu'il s'inverse rapidement en phase liquide à -180°C. La barrière d'inversion minimale est estimée à environ 2 kcal.mole^{-1}. Le radical α-méthyl vinyle, $H_2C=\dot{C}\sim CH_3$, créé par radiolyse d'une solution d'allène à 2,5% dans l'éthane à -172°C, est également courbe (87) . La barrière d'inversion est supérieure à celle du radical vinyle.

FENISTEIN et coll. (88) ont étudié à différentes températures le radical α-cyanovinyle, $H_2C=\dot{C}\sim CN$, engendré par radiolyse de l'α-chloroacrylonitrile. Il serait courbe à 4,2°K et la barrière d'inversion serait de l'ordre de 2,5 kcal.mole^{-1} . A 77°K il se transformerait en la forme linéaire plus stable.

II.2 - Calculs théoriques

Les calculs effectués sur le radical vinyle par la méthode de HUCKEL généralisée (EHM) lui assignent une configuration courbe avec une barrière d'inversion voisine de 1,4 kcal.mole^{-1} (89) ; par la méthode CNDO, on trouve une barrière inférieure à 1 kcal.mole^{-1} (90).

Nous reproduisons (fig. 3) les résultats obtenus par SINGER sur différents radicaux vinyliques (91).

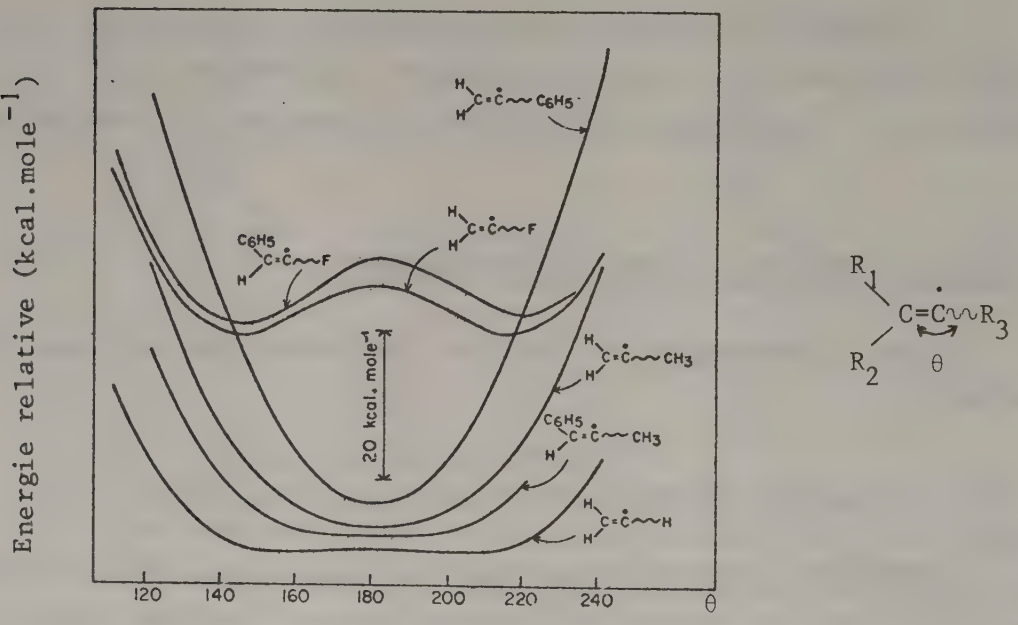


Fig. 3 : Profils énergétiques de radicaux vinyliques, calculés par la méthode CNDO/2 .

En règle générale, les radicaux α-alkyl vinyles seraient courbes. Par contre, le radical α-phényl vinyle est linéaire : les orbitales du benzène recouvrent l'orbitale hybride sp qui contient l'électron célibataire. La stabilisation apportée par cette configuration compense la déstabilisation due à la déconjugaison du noyau benzénique avec la double liaison. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par SIMAMURA sur le radical α-phényl β-phényl vinyle par une méthode de HÜCKEL (cf. p. 48).

Le radical α-vinyl vinyle, calculé par une méthode EHM, est également linéaire (77).

Il faut noter le bon accord général entre les résultats expérimentaux (chimiques ou RPE) et les calculs théoriques.

CONCLUSION

Il semblerait, d'après l'analyse de la bibliographie, que le comportement d'un radical vinylique ne soit pas prévisible. Cependant, de nombreux traits sembleraient fortement indiquer que les radicaux α-alkyl vinyles seraient de préférence courbes et les radicaux α-aryl vinyles seraient de préférence linéaires. Les résultats expérimentaux bruts ne sont pas suffisants en eux-mêmes pour permettre de conclure si on se trouve dans les cas I, II ou III. De nombreuses expériences de contrôle sont nécessaires : en effet, des réactions parasites (isomérisation, transposition, dégradation, etc....) sont susceptibles de se produire.

Les calculs théoriques sont en général en bon accord avec l'expérience les différences sont vraisemblablement à mettre au compte du formalisme insuffisant de la méthode de calcul.

BIBLIOGRAPHIE 1^{e} PARTIE

(1) M.S. KHARASCH, J.J. JEROME et W.H. URRY, J. Org. Chem., 1950, 15, 966.

(2) H. SAKURAI et N. YAMAGATA, Chem. Comm., 1970, 1144.

(3) K.W. DOAK, J. Amer. chem. Soc., 1950, 72, 4681.

(4) M. GAZITH et M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 3339.

(5) B. PULLMAN et J. EFFINGER, Bull. Soc. chim., 1958, 482.

(6) Les données de ce paragraphe sont issues de M. JULIA in Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 336.

(7) a - C. WALLING, Free Radicals in Solution, Wiley, New York, 1957, p. 52.
b - S.W. BENSON, J. Chem. Educ., 1965, 42, 502.

(8) J.A.G. DOMINGUEZ et A.F. TROTMAN-DICKENSON, J. Chem. Soc., 1962, 940.

(9) F.W. STACEY et J.F. HARRIS Jr., Org. Reactions, 1963, 13, 150.

(10) G. SOSNOVSKY, "Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry", New York, the Mac Millan Co., 1964.

(11) Ref. 6 p. 335.

(12) M.S. KHARASCH, J.C. Mac NAB et M.C. Mac NAB, J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 2463.

(13) M.S. KHARASCH et M. SAGE, J. Org. Chem., 1949, 14, 537.

(14) K. LEEDHAM et R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., 1954, 1634 et publications antérieures.
R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., 1950, 3037 ; Ibid. 1953, 922 ; Ibid. 1953, 3559.

(15) N.L. POUTSMA et P.I. IBARBIA, J. Org. Chem., 1970, 35, 4038.

(16) H.H. SCHLUBACH, V. FRANZEN et E. DAHL, Ann., 1954, 587, 124.

(17) R.H. WILEY et J.R. HARRELL, J. Org. Chem., 1960, 25, 903.

(18) J.A. GARCIA DOMINGUEZ et A.F. TROTMAN-DICKENSON, J. Chem. Soc., 1962, 940.

(19) N.F. CYWINSKII, Brevet U.S. 3 124 622 (Chem. Abstr., 1964, 61, 2969b.)

(20) G. BÜCHI, J.T. KOFRON, E. KOLLER et D. ROSENTHAL, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 876 .

(21) J.S. BRADSHAW, R.D. KNUDSEN et W.W. PARISH, Chem. Comm., 1972, 1321.

(22) K. FUJITA, K. YAMAMOTO et T. SHONO, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 1933. (Chem. Abstr. 1973, 79, 145 647g).

(23) a - N.F. CYWINSKII et H.J. HEPP, J. Org. Chem., 1965, 30, 3815.
b - R. SRINIVASAN et K.H. CARLOUGH, Can. J. Chem., 1967, 45, 3209.

(24) J. Di PIETRO et W.J. ROBERTS, Can. J. Chem., 1966, 44, 2241 ; Angew. Chem. Internat. Edit. 1966, 5, 415.

(25) B. FELL et H.H. VOGEL, Synthesis, 1970, 76 .

(26) Y.N. OGIBIN et G.I. NIKISHIN, Zh. Org. Khim., 1966, 2, 1565.

(27) N.I. SHUIKIN, V.L. LEBEDEV et V.G. NIKOLSKY, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk., 1965, 396.

(28) J.M. SURZUR et P. TEISSIER, Bull. Soc. chim., 1970, 1611.

(29) J.K. HOFFMAN, Brevet U.S. 3 304 247 (Chem. Abstr., 1967, 66, 75 668).

(30) L.M. KOSTOCHKA, E.P. SEREBRYAKOV et V.F. KUCHEROV, Zh. Org. Khim., 1973, 1611.
E.P. SEREBRYAKOV, L.M. KOSTOCHKA et V.F. KUCHEROV, Zh. Org. Khim., 1973, 1617.
E.P. SEREBRYAKOV, L.M. KOSTOCHKA et V.F. KUCHEROV, Zh. Org. Khim., 1973, 1606.

(31) P.L. HARRIS et J.C. SMITH, J. Chem. Soc., 1935, 1572.

(32) C.A. YOUNG, R.R. VOGT et J.A. NIEUWLAND, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1806.

(33) C. WALLING, M.S. KHARASCH et F. MAYO, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1711.

(34) H.L. GOERING et D.W. LARSON, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 5937.

(35) R.M. KELLOG in "Methods in free radical chemistry", E.S. HUYSER Ed., vol.2, Marcel Dekker, 1969, p. 1 .

(36) C. WALLING et E.S. HUYSER, Organic Reactions, 1963, 13, 91.

(37) A.T. BLOMQUIST et J. WOLINSKY, J. Org. Chem., 1958, 23, 551. Les références 2 et 3 sont consacrées à une grande partie des travaux antérieurs.

(38) R. MANTIONE et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1973, 2261.

(39) T.C. LIU , H.K. WANG et S.C. CHU, Chem. Abstr., 1964, 61, 11 865g. Voir également Y.C. LIU et T.I. CHANG, Chem. Abstr., 1964, 61, 8217d ; Y.C.LIU et H.K. WANG, Chem. Abstr., 1963, 59, 12683c.

(40) a - H.J. ALKEMA et J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim., 1960, 79, 1257.
b - J.F. ARENS, H.C. VOLGER, T. DOORNBOS, J. BONNEMA, J.W. GREIDANUS et J.H. VAN DEN HENDE, Rec. Trav. Chim., 1956, 75, 1459.

(41) a - F.N. STACEY et J.F. HARRIS Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 963.
b - O.P. STRAVSZ, T. HIKIDA et K.E. GUNNING, Can. J. Chem., 1965, 43, 717.
(42) J.R. CASE, N.H. RAY et H.L. ROBERTS, J. Chem. Soc., 1961, 2070. Voir également H.L. ROBERTS, Quart. Rev., 1961, 15, 40 .
(43) J.L. WOOD, Organic Reactions, 1946, 3, 246.
(44) R.G. BACON, R.G. GUY, R.S. IRWIN et T.A. ROBINSON, Proc. Chem. Soc., 1959, 304.
(45) a - Y. AMIEL, J. Org. Chem., 1971, 36, 3691.
b - Y. AMIEL, Ibid. , 1971, 36 , 3697.
(46) a - K.N. CAMPBELL, J. SHANEL Jr., et B.K. CAMPBELL, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2400.
b - H.H. SCHLUBACH et W. ROTT, Ann. 1955, 594, 59.
c - J.P. FREEMAN et W.D. EMMONS, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 338.
(47) A.G. SHERWOOD et N.E. CUNNING, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 3506.
(48) J.P. FREEMAN et W.D. EMMONS, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 1712.
(49) M.M. RAUHUT, J.A. CURRIER, A.M. SEMSEL et V.P. WYSTRACH, J. Org. Chem., 1961, 26, 5138.
(50) a - S.A. KANDIL et R.E. DESSY, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3027.
b - R.E. DESSY et S.A. KANDIL, J. Org. Chem., 1965, 30, 3857.
c - B. BOSSENBROEK et H. SCHECHTER, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 7111.
(51) M. JULIA et C. JAMES, C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 959.
(52) E.I. HEIBA et R.M. DESSAU, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1589 ; ibid. 1967, 89, 3772.
(53) E.I. HEIBA et R.M. DESSAU, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 2238.
(54) H.R. WARD, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5517.
(55) a - H.R. WARD et R.G. LAWLER, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5518 ; R.G. LAWLER, ibid., 1967, 89, 5519.
b - D. BRYCE-SMITH, J. Chem. Soc., 1956, 1603.
(56) J.M. SURZUR, C. DUPUY, M.P. CROZET et N. AIMAR, C.R. Acad. Sci., série C, 1969, 269, 849.
(57) G. STORK, S. MALHOTRA, H. THOMPSON et M. UCHIBAYASHI, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 1148.
(58) G.F. HENNION et R.H. ODE, J. Org. Chem., 1966, 31, 1975.
(59) O. SIMAMURA, in N.L. ALLINGER et E.L. ELIEL Ed., Topics in Stereochemistry, vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1970, chapitre 1.

(60) L.A. SINGER in B.S. THYAGARAJAN Ed., Selective Organic Transformations, vol. 2, Wiley Interscience, New York, 1972, p. 239.

(61) P.S. SKELL et R.G. ALLEN, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 80, 597 ; ibid. 1964, 86, 1559.

(62) P.I. ABELL et L.H. PIETTE, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 916.

(63) A.A. OSWALD, K. GRIESBAUM, B.E. HUDSON et J.M. BREGMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 2877.

(64) J.A. KAMPMEIER et G. CHEN, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2608.

(65) B.K. WEDEGAERTNER et J.A. KAMPMEIER, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 6890.

(66) R.M. KOPCHIK et J.A. KAMPMEIER, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6733.

(67) a - R.A. BENKESER et R.A. HICKNER, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 5298.
b - R.A. BENKESER, M.L. BURROWS, L.E. NELSON et J.V. SWISHER, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4385.

(68) a - A.J. LEUSINK et H.A. BUDDING, J. Organometal. Chem., 1968, 11, 533.
b - A.J. LEUSINK, H.A. BUDDING et W. DRENTH, ibid., 1968, 11, 541.

(69) A.J. LEUSINK et J.W. MARSMAN, Rec. Trav. Chim., 1965, 84, 1123.

(70) R. SOMMER et H.G. KUIVILA, J. Org. Chem., 1968, 33, 802.

(71) A.J. LEUSINK et G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim., 1965, 84, 1617.

(72) a - P. SINGH, J. Org. Chem., 1972, 37, 836.
b - G. AHLGREN, J. Org. Chem., 1973, 38, 1369.

(73) voir par exemple L.A. SINGER in D. SWERN Ed., Organic Peroxides, Wiley Interscience, New York, 1970, chapitre 5.

(74) L.A. SINGER et N.P. KONG, Tetrahedron Letters, 1966, 2089 ; J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5213.

(75) J.A. KAMPMEIER et R.M. FANTAZIER, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1959.

(76) L.A. SINGER et J. CHEN, Tetrahedron Letters, 1969, 4849.

(77) R.M. KOPCHIK et J.A. KAMPMEIER, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6733.

(78) Réf. 59, p. 28-29.

(79) a - Rapporté par L.A. SINGER, Réf.60, p. 252-253 . b - Réf. 60 p. 252

(80) O. SIMAMURA, K. TOKUMARU et H. YUI, Tetrahedron Letters, 1966, 5141.

(81) L.A. SINGER et S.S. KIM, Tetrahedron Letters, 1973, 1705.

(82) L.A. SINGER et N.T. KONG, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5251 ; Tetrahedron Letters, 1966, 5141.

(83) G.D. SARGENT et M.W. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 2789.

(84) A.J. FRY et M.A. MITNICK, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 6207.

(85) R.C. NEUMAN Jr., et G.D. HOLMES, J. Org. Chem., 1968, 33, 4317.

(86) H.G. KUIVILA, Accounts Chem. Res., 1968, 1, 299.

(87) R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER, J. Chem. Phys., 1963, 39, 2147.

(88) S. FENISTEIN, R. MARX, C. MOREAU et J. SERRE, Theor. Chim. Acta, 1969, 14, 339.

(89) a - G.A. PETERSON et A.D. LACHLAN, J. Chem. Phys., 1966, 45, 628.

b - R.S. DRAGO et H. PETERSON Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5774.

(90) Réf. 60 p. 260.

(91) Réf. 60, p. 261.

DEUXIEME PARTIE

ADDITION D'ALDEHYDES AUX CARBURES ACETYLENIQUES VRAIS

Dans cette partie, nous présenterons d'abord des généralités sur les additions radicalaires d'aldéhydes aux triples liaisons. Puis nous exposerons l'ensemble de nos travaux.

Nous avons choisi le plan suivant :

Chapitre I : Généralités sur l'addition radicalaire d'aldéhydes aux acétyléniques

Chapitre II : Addition de l'acétaldéhyde à divers carbures acétyléniques vrais.

Chapitre III : Addition de l'isobutanal à l'hexyne-1.

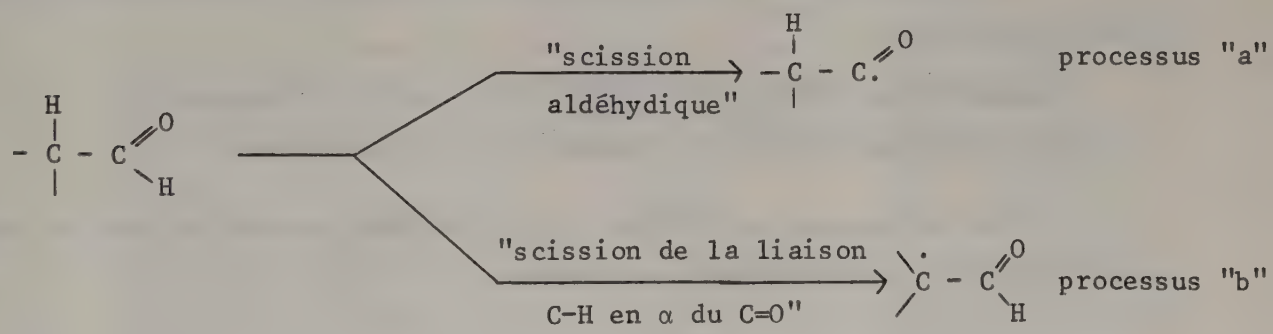
Chapitre IV : Addition d'autres aldéhydes au pentyne-1 et à l'hexyne-1.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'ADDITION RADICALAIRE D'ALDEHYDES AUX ACETYLENIQUES

Nous avons vu, dans la première partie, que la majorité des travaux portant sur les acétyléniques a été consacrée à des additions conduisant à la formation de liaisons carbone-hétéroatome;un grand nombre d'entre elles concernent l'acétylène lui-même. Il semblerait que personne n'ait cherché à étudier les radicaux vinyliques du type $\rangle C = \dot{C} \sim C$, créés par addition d'un radical carboné $.C\langle$ sur une triple liaison.

Il nous a paru intéressant de tester la réactivité des aldéhydes vis-à-vis des dérivés acétyléniques. Elle est particulièrement bien connue avec les composés possédant une double liaison : LALANDE et coll. (1)* ont montré qu'un aldéhyde pouvait, dans les conditions usuelles, donner deux types de radicaux :



En ce qui concerne l'addition d'aldéhydes sur une triple liaison, peu de résultats étaient connus lorsque, en 1970, nous avons entrepris notre travail.

---

* Bibliographie p. 105.

* En 1954, SCHLUBACH, FRANZEN et DAHL (2) rapportent quelques exemples ; nous rassemblons leurs résultats dans le tableau suivant :

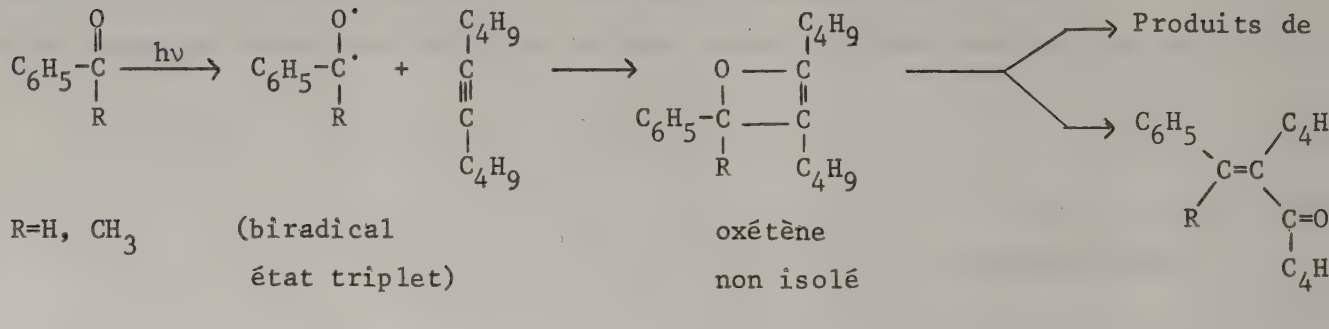
R-C≡C-H R	R'CHO R'	Initiateur/ T°C/Durée	Produits obtenus
H	CH_3	PB/65/48h	Crotonaldéhyde(H_2O); acétonylacéto
H	C_2H_5	PB/60/non précisée	Aldol du propanal; octanedione-3,6
nC_4H_9	CH_3	PB/70/48h	Crotonaldéhyde (H_2O) ; polymères difficilement identifiables.
nC_4H_9	C_2H_5	UV/-/48h	Gaz(CO:65% ; éthane:35%) ; butyl-octanedione-3,6

Les rendements ne sont pas indiqués ; ils ne peuvent pas être estimés car les valeurs numériques données ne semblent pas très cohérentes.

* En 1956, BÜCHI, KOFRON, KOLLER et ROSENTHAL (3) décrivent l'irradiation d'un mélange de :

- benzaldéhyde + décyne-5 (rapport 3/1 ; 40°C , 96 heures)
- acétophénone + décyne-5 (rapport 1/1 ; 84 heures).

Ils obtiennent une cétone α,β-éthylénique α-ramifiée dont la formation est expliquée par l'intervention d'un oxétène.



Les essais suivants : { benzaldéhyde + phénylacétylène ; butanal + hexyne-1 ; benzaldéhyde + hexyne-1

n'ont pas fourni les adduits 1/1 correspondants.

* Différents auteurs ont utilisé les aldéhydes pour engendrer divers radicaux alkyles par décarbonylation du radical acyle (4) .

$$R\text{-}CHO \longrightarrow R\text{-}\dot{C}=O \longrightarrow R^{\cdot} + CO$$

* En 1960, WILEY et HARRELL (5) initient l'addition d'aldéhydes à des esters acétyléniques par des rayons γ .

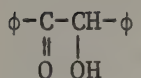
$$RO_2C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO_2R + R'CHO \xrightarrow{(^{60}Co)} RO_2C\text{-}\underset{\displaystyle R'\text{-}OC}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle CO\text{-}R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO_2R$$

R	R'	Rapports molaires aldéhyde/ester	Rdt %
CH_3	nC_3H_7	4,4/1	23
CH_3	nC_3H_7	1/1	8
CH_3	CH_3	4,2/1	31
C_2H_5	iC_3H_7	4,4/1	9
C_2H_5	CH_3	4,4/1	26

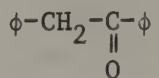
* En 1972, un brevet russe (6) décrit la synthèse d'un β,γ-éthylénique pratiquement pur :

$$CH_3\text{-}CHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[T<140^\circ C]{PDTB} CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

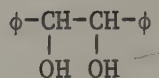
* En 1972, BRADSHAW, KNUDSEN et PARISH (7) étudient la photolyse du benzaldéhyde en solution dans le benzène, l'éthanol ou l'hexyne-1 . Avec ce dernier, ils obtiennent au bout de 7,5 heures d'irradiation les produits suivants :



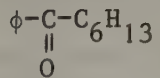
6%



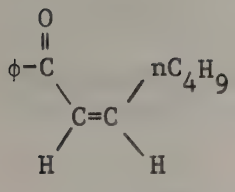
2%



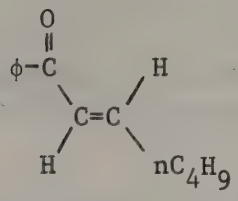
2%



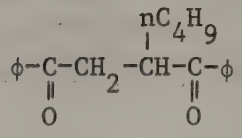
3%



27%



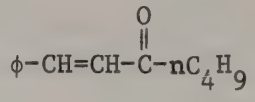
24%



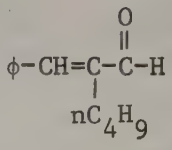
29%

Pour des durées d'irradiation plus courtes, les trois derniers dérivés prédominent.

On doit retenir la formation d'un radical benzoyle. En effet, un intermédiaire de type oxétène donnerait des composés différents,

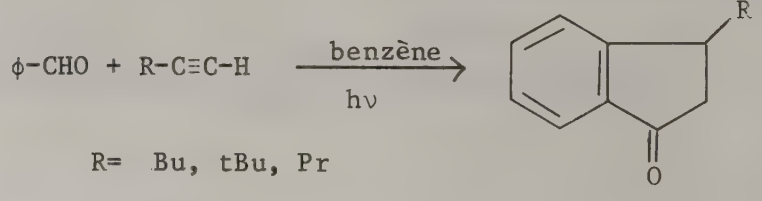


et

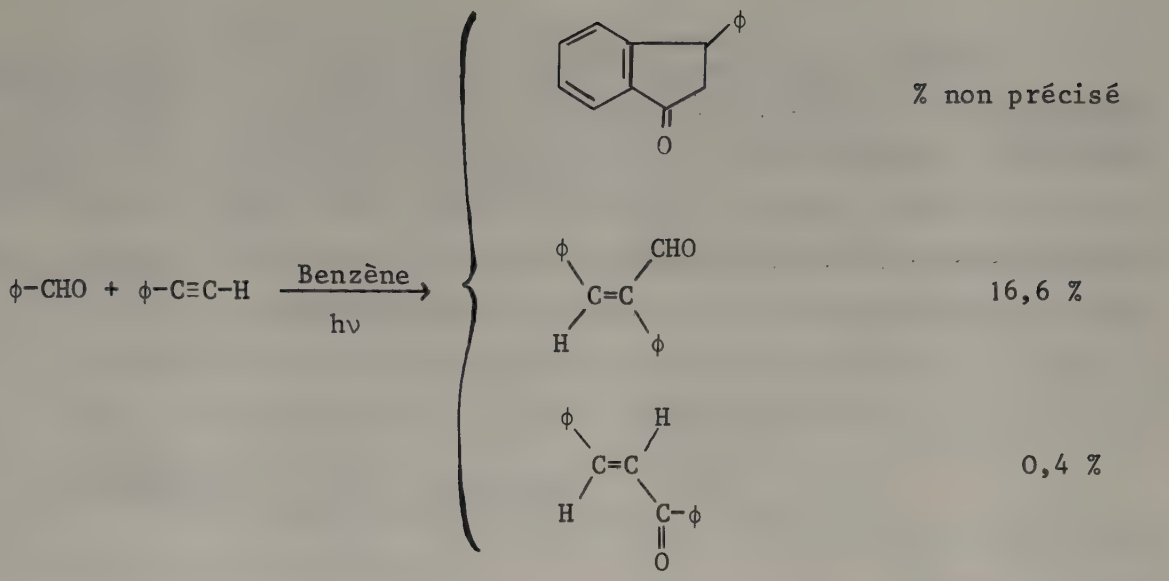


inexistant dans le mélange réactionnel .

* En 1973, FUJITA, YAMAMOTO et SHONO (8) rapportent l'addition photochimique du benzaldéhyde à différents alcynes vrais.

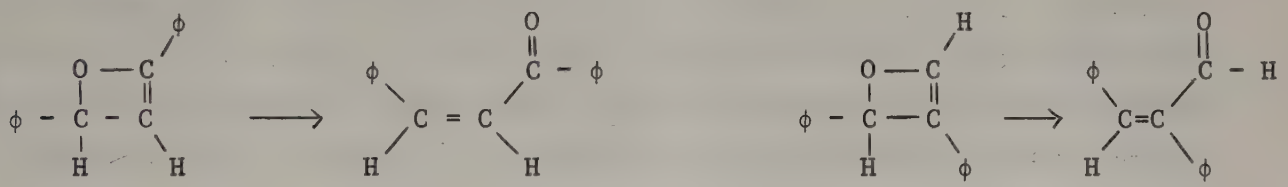


R= Bu, tBu, Pr



Les indanones se forment par addition du radical benzoyle sur la triple liaison. Le radical vinylique obtenu se cyclise en un intermédiaire de type cyclohexadiényle. Un réarrangement d'hydrogène 1,5 donne l'énol correspondant à l'indanone.

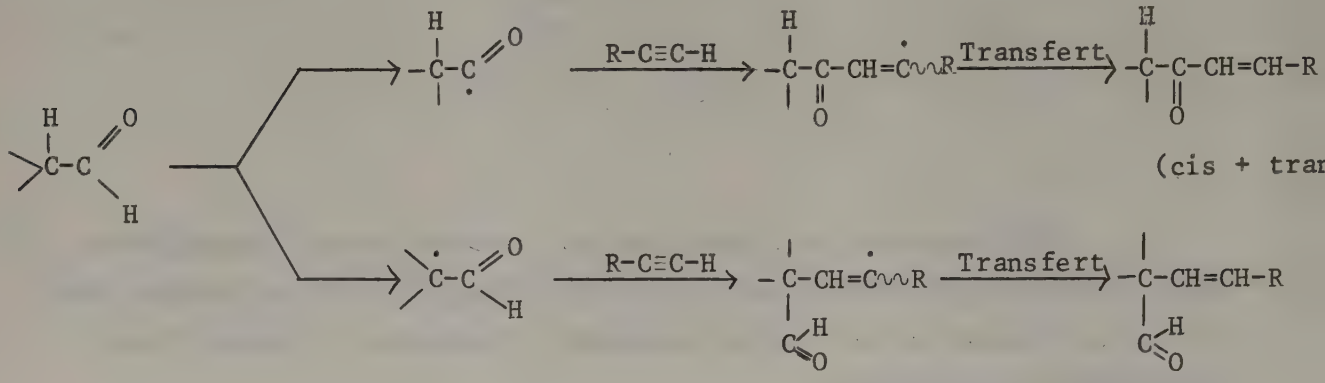
Avec le phénylacétylène, les deux autres produits nécessitent des intermédiaires de type oxétène :



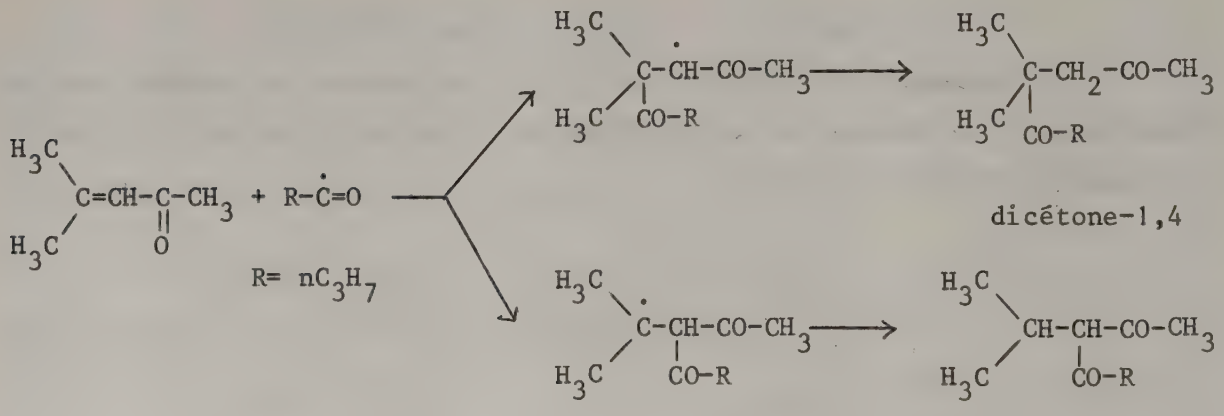
* Récemment, FRIEDRICH et BOWER (9) ont détecté un oxétène lors de l'irradiation d'un mélange de benzaldéhyde et de butyne-2. Sa durée de demi-vie est de plusieurs heures à -35°C.

Une trace d'acide suffit à l'isomériser en énone.

Compte tenu de ces différents résultats et des processus expérimentaux (nous utiliserons des conditions proches de celles de SCHLUBACH), nous pensons que l'aldéhyde doit perdre l'hydrogène aldéhydique et/ou un hydrogène en α de la liaison carbonyle. Le radical ainsi créé s'additionnerait sur la triple liaison pour donner un radical vinylique, puis, par transfert, une cétone α,β-éthylénique et/ou un aldéhyde β,γ-éthylénique.



Les cétones α,β-éthyléniques peuvent réagir à leur tour ; l'addition d'aldéhydes sur de tels composés a été partiellement étudiée par PATRICK (10) (initiation surtout effectuée par PB). Dans le cas du butanal et de l'oxyde de mésityle analysé d'une manière détaillée, une fraction dicétonique est recueillie. Elle est constituée pour 90% d'une dicétone-1,4 et pour 10% d'une dicétone-1,3.



Dans d'autres cas, lorsqu'une réaction a lieu (pentène-3 one-2, décène-3 one-2,....) l'auteur isole des produits auxquels il attribue par analogie avec l'exemple précédent une structure de dicétone-1,4. Mais, dans ces mélanges, il n'a pas recherché les dicétones-1,3.

D'autre part, les cétones α,β-éthyléniques de stéréochimie trans sont connues pour :

- donner des dérivés lourds,
- s'isomériser, tout particulièrement sous l'action des U V : selon les cas, elles conduisent à l'isomère α,β-éthylénique cis et / ou à la cétone non conjuguée.

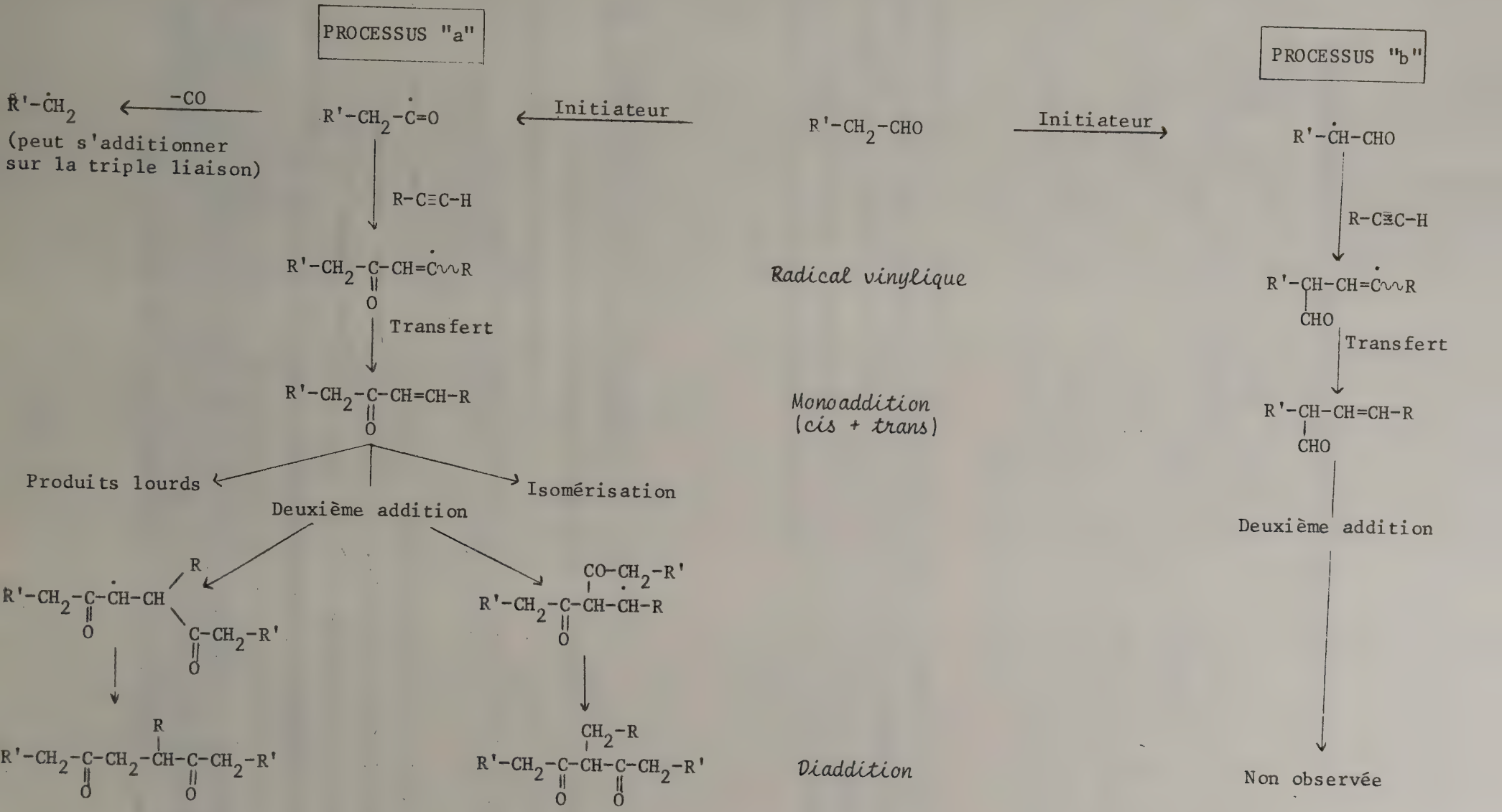
Il ne semble pas que des additions d'aldéhydes aient été effectuées sur les cétones β,γ-éthyléniques.

L'ensemble de ces résultats nous permet de proposer le schéma réactionnel général de la page suivante*.

---

* Afin de faciliter la lecture, ce schéma est reproduit en annexe.

SCHEMA GENERAL DE LA REACTION



Nous nous sommes proposés d'approfondir les travaux antérieurs relatifs à l'addition d'aldéhydes à des carbures acétyléniques vrais en cherchant à étudier la nature :

- du radical vinylique intermédiaire
- des produits de monoaddition
- des produits de diaddition

en fonction des groupes R et R'.

Nous envisagerons également l'addition d'aldéhydes à certaines cétones conjuguées.

CHAPITRE II

ADDITION DE L'ACETALDEHYDE A DIVERS CARBURES ACETYLENIQUES VRAIS

L'acétaldéhyde a fait l'objet d'une étude approfondie. Son choix nous a été dicté pour deux raisons essentielles :

- grande volatilité de l'acétaldéhyde. Bien que sa manipulation soit délicate, l'acétaldéhyde présente l'avantage de pouvoir être éliminé très aisément sans risque de modification du mélange réactionnel. Nous verrons que cet aspect est essentiel dans nos manipulations.

- accès relativement facile des produits de référence. Il est parfois possible de synthétiser par d'autres voies les produits attendus d'après le schéma général de la page 72.

Pour les hydrocarbures acétyléniques vrais, notre choix s'est porté sur le pentyne-1, l'hexyne-1, l'octyne-1, le tertiobutylacétylène et le phénylacétylène. Tous sont commerciaux sauf le tertiobutylacétylène dont la préparation nécessite plusieurs étapes qui se font avec d'excellents rendements.

Nous exposerons d'abord nos résultats expérimentaux puis nous essaierons de les discuter.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- rapport molaire aldéhyde/acétylénique/peroxydé (éventuellement) = 20/1/0,2

L'amorçage est effectué soit par les peroxydes, soit par les UV.

- peroxydes : la manipulation est effectuée dans un autoclave.
  . PDTB : température = 150°
  .. PB : température = 90° (ou 95°)
- UV : température ambiante. La manipulation est effectuée dans un ballon étanche.

La durée de la réaction est variable.

Remarque importante sur les réactions mettant en jeu les UV : il nous semble très important d'expliquer l'origine du processus expérimental mis en oeuvre. Dans nos premières études, après une irradiation de 9 heures et élimination de l'acétaldéhyde en excès, nous distillions le mélange réactionnel afin de purifier les produits. Lors de l'analyse, nous mettions en évidence une dicétone et une cétone α,β-éthylénique de stéréochimie uniquement trans. Or, l'irradiation de telles cétones conduit, entre autres isomères, à la cétone α,β-éthylénique cis, détectée par l'analyse directe du mélange.

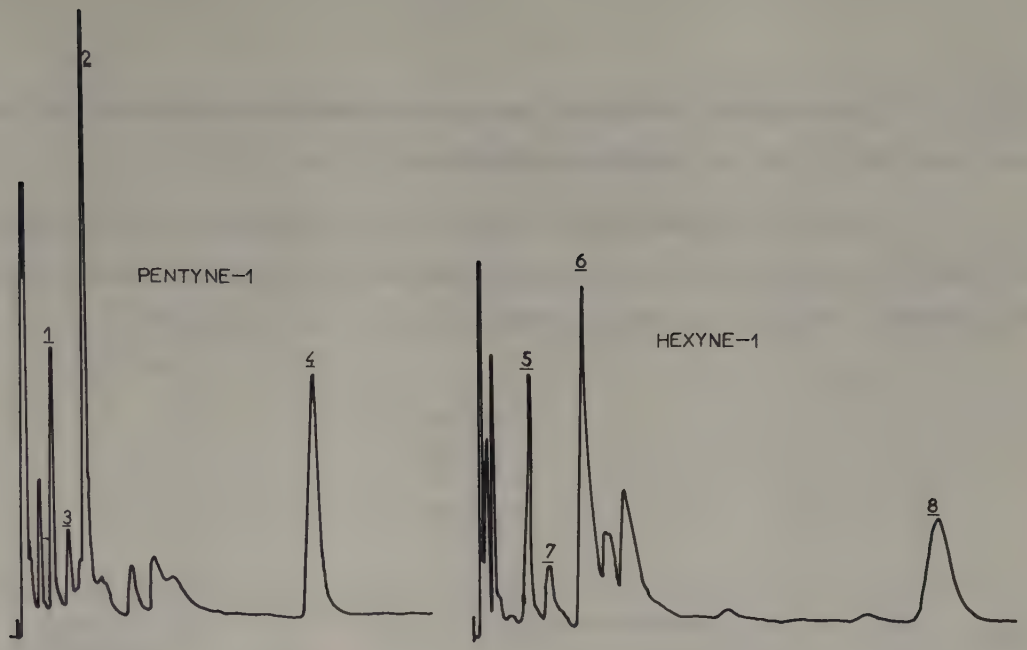
Il y avait donc une contradiction entre ces différents résultats. Nous avons alors repris l'étude de l'addition sur les carbures acétyléniques, mais sans distiller, de manière à éviter tout chauffage. L'analyse du mélange réactionnel a alors révélé la présence des cétones cis.

Il y a donc, par chauffage dans un ballon en verre, une isomérisation totale, rapide, des cétones α,β-éthyléniques cis en leurs isomères trans.

Tous nos résultats expérimentaux tiennent compte de cette remarque.

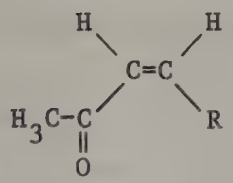
I.1 - Addition de l'acétaldéhyde aux pentyne-1 et hexyne-1

I.1.1 - Ultraviolets : après avoir éliminé les produits en excès, il reste une fraction d'addition (Rdt ∿ 10 à 15%) qui est analysée par CPG. Les chromatogrammes ont l'allure suivante :



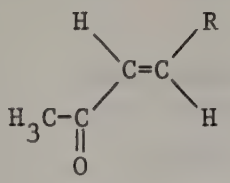
Les produits identifiés par couplage masse-CPG sont :

avec le pentyne-1	avec 1'hexyne-1
- cis et trans heptène-3 one-2, 1 et 2	- cis et trans octène-3 one-2, 5 et 6
- heptène-4 one-2, 3	- octène-4 one-2, 7
- n-propyl-3 hexanedione-2,5, 4	- n-butyl-3 hexanedione-2,5, 8



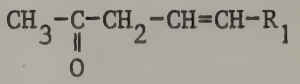
1 : R= nC_3H_7

5 : R= nC_4H_9



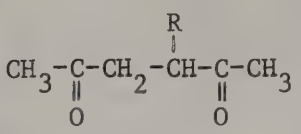
2 : R= nC_3H_7

6 : R= nC_4H_9



3 : R_1= C_2H_5

7 : R_1= nC_3H_7



4 : R= nC_3H_7

8 : R= nC_4H_9

Nous avons montré l'absence d'isomérisation des dérivés éthyléniques lors de l'analyse chromatographique.

Dans les premières minutes de la réaction, c'est-à-dire aux plus bas taux de conversion, les proportions des différents produits varient considérablement. Nous les avons rassemblées dans les tableaux I et II .

Tableau I

Pentyne-1*

Temps mn	Monoaddition (%)			1/2	Total monoaddition (%)	Diaddition (%)
	1	2	3			4
1	22	78	négligeable	∿22/78	∿100	Traces (<1%)
3	23	67	négligeable	∿25/75	90	10
5	19	58	∿ 3	∿25/75	∿ 80	20

* Moyenne de trois expériences semblables. Nous n'avons pu effectuer l'étude au-delà de 5 minutes.

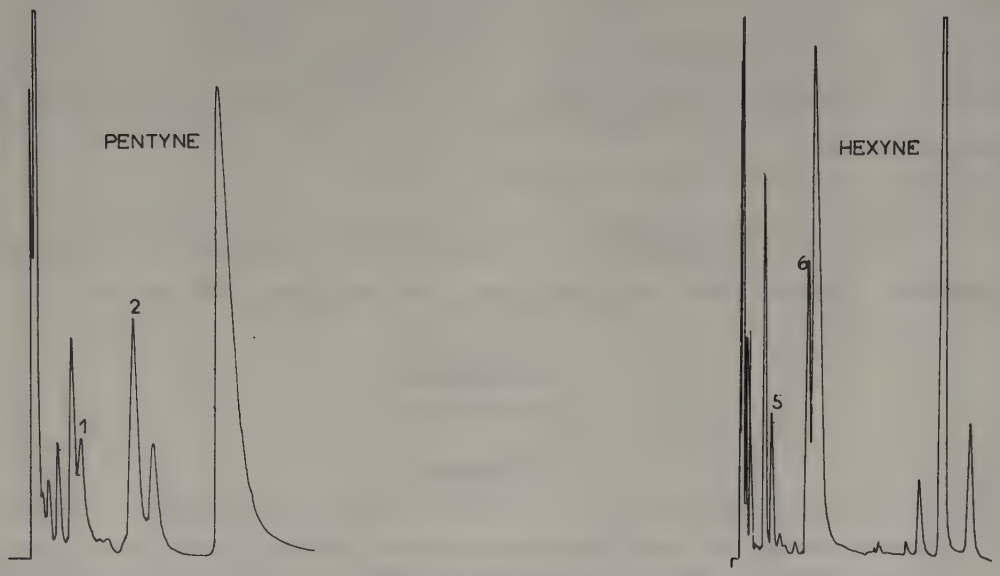
Tableau II

Hexyne-1*

Temps mn	Monoaddition (%)			5/6	Total monoaddition (%)	Diaddition (%)
	5	6	7			8
0,5	∿26	∿74	-	∿26/74	∿100	0
1	∿25	∿75	-	∿25/75	∿100	Traces
3	25	72	-	∿26/74	97	3
5	25	65	2	∿28/72	92	8
15	18	57	5	∿24/76	80	20
30	19	50	7	∿27/73	76	24

* Moyenne de trois à six manipulations.

Les chiffres obtenus donnent un ordre de grandeur car l'analyse chromatographique est délicate (cf. chromatogramme).



Nous n'avons pas tenu compte du coefficient de réponse, qui, de toute façon, ne saurait modifier considérablement les résultats (cf. le cas du phénylacétylène, p. 85).

Il ne semble pas y avoir addition préférentielle sur l'un des dérivés cis ou trans.

L'addition d'une seconde molécule d'acétaldéhyde semble plus rapide que l'isomérisation en cétone β,γ-éthylénique. En effet, à partir d'heptène-3 one-2,2, titrant environ 97,5% (2,5% de cétone non conjuguée) nous avons obtenu, dans des conditions d'isomérisation assez voisines des précédentes, les résultats suivants :

Temps (mn)	3 (%)	"isomérisation" (%)
3	2,5	0
10	3,7	< 2
20	5,4	∿ 2

Toutefois, dans des conditions différentes, en particulier après une longue irradiation (9h), il se forme 25 à 30% de cétone non conjuguée.

Avec l'octène-3 one-2, 6, les résultats sont tout à fait comparables.

Conclusion

L'acétaldéhyde s'additionne au pentyne-1 et à l'hexyne-1 sous l'influence des UV pour donner initialement un mélange de cétones α,β-éthyléniques cis et trans (monoaddition) dans un rapport voisin de 25/75 et une dicétone-1,4 ramifiée (diaddition). La seconde addition n'affecte pas le rapport cis/trans.

I.1.2 - Peroxydes : les conditions expérimentales et le rapport des produits formés sont indiqués dans les tableaux III et IV.

Tableau III

Pentyne-1

Conditions	Monoaddition (%)			Diaddition (%)
	1	2	3	4
PB 1h à 90°	Traces	6	Traces	94
PB 9h à 90°	Traces	9	Traces	91
PDTB 3h à 150°	0	10	<5	>85

La trans-heptène-3 one-2, 2, en présence de PDTB à 150° est très faiblement isomérisée.

Tableau IV

Hexyne-1

Conditions	Monoaddition (%)	Diaddition (%)
		8
PDTB 3h à 150°	0	100

Seule, la dicétone-1,4 est isolée. Nous n'avons pas observé la présence de dicétone-1,3. Afin de montrer que la cétone α,β-éthylénique est bien un intermédiaire de passage au produit de diaddition, nous avons effectué l'addition de l'acétaldéhyde à l'heptène-3 one-2, 2 (rapport molaire = 20/1). Nous n'avons obtenu que la dicétone-1,4. Ceci semble en contradiction avec les expériences de PATRICK à partir de l'oxyde de mésityle (cf. p. 70).

Nous avons alors repris l'addition radicalaire de l'acétaldéhyde à l'oxyde de mésityle et à l'heptène-3 one-2 dans un certain nombre de conditions (Tableau V).

Tableau V

Substrats	Rapport molaire	Durée	T°C	Peroxyde	Rapport $\frac{\text{dicétone-1,4}}{\text{dicétone-1,3}}$
Oxyde de mésityle	3/1/∿0,1*	50h	150	PDTB	95/5
"	3/1/∿0,1	50h	90	PB	90/10
"	3/1/∿0,1	3h	150	PDTB	95/5
"	3/1/∿0,1	8h	90	PB	95/5
Heptène-3 one-2	3/1/∿0,1	8h	90	PB	100/0
"	3/1/∿0,1	3h	150	PDTB	100/0
"	20/1/0,2	3h	150	PDTB	100/0
"	20/1/0,2	8h	90	PB	100/0

* Conditions expérimentales de PATRICK (10).

Avec l'oxyde de mésityle, nous avons mis en évidence la formation de dicétone-1,3 à côté de la dicétone-1,4 prépondérante, alors qu'avec l'heptène-3 one-2, il ne se forme que la dicétone-1,4 . Une étude de l'influence des différents paramètres (rapport molaire, durée de la réaction, température, nature du peroxyde) montre que leur variation est sans effet sur la composition des fractions d'addition.

L'addition de l'acétaldéhyde à l'octène-3 one-2, 6, ne conduit également qu'à la dicétone-1,4, 8. Après réaction, il ne reste plus du tout de dérivé éthylénique. Il semblerait que les rendements soient supérieurs (∿20%) si

l'on opère avec PB. La fraction non distillable est beaucoup moins abondante qu'avec PDTB.

Conclusion

L'acétaldéhyde s'additionne au pentyne-1 et à l'hexyne-1 sous l'influence des peroxydes pour donner essentiellement une dicétone-1,4 par l'intermédiaire d'une cétone α,β-éthylénique. L'addition de l'acétaldéhyde sur cette dernière conduit au même résultat.

I.2 - Addition de l'acétaldéhyde au tertiobutylacétylène

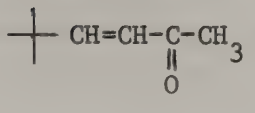
I.2.1 - Ultraviolets

La cétone α,β-éthylénique, 9, susceptible de se former ne peut s'isomériser en dérivé β,γ-éthylénique. De plus, on n'observe pas d'isomérisation cis-trans dans les conditions employées ; même en irradiant l'isomère trans pendant 24 heures dans un tube de quartz aucun changement n'apparaît.

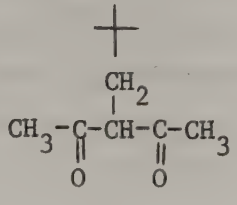
Nous n'avons effectué l'analyse du mélange réactionnel que dans les cinq premières minutes. Le dosage est extrêmement difficile à réaliser, le dérivé cis se trouvant en très faible quantité. Toutefois, nous avons déterminé un rapport cis/trans = 5/95 . Il convient de noter l'absence de diaddition.

I.2.2 - PDTB

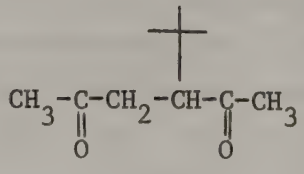
On ne met en évidence qu'une fraction de diaddition essentiellement constituée de dicétone-1,4, 11. Un faible pourcentage, de l'ordre de 1 à 2%, est attribuable à la dicétone-1,3, 10.



9



10



11

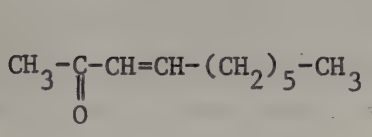
Conclusion

L'acétaldéhyde s'additionne au tertiobutylacétylène sous l'influence des UV pour donner initialement, uniquement un mélange de cétones α,β-éthyléniques cis et trans dans un rapport de l'ordre de 5/95. Sous l'action du PDTB, seule une fraction de diaddition, constituée essentiellement d'une dicétone-1,4 est isolée.

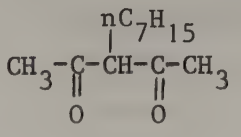
I.3 - Addition de l'acétaldéhyde à l'octyne-1

Cette addition a été effectuée afin de voir si des dérivés cycliques se formeraient par transfert intramoléculaire (cf. p. 25).

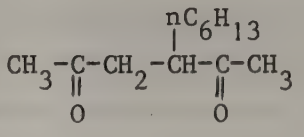
Au bout de 9 heures d'irradiation, la fraction d'addition contient environ 30% de décène-3 one-2, 12 (monoaddition) et 70% de n-hexyl-3 hexanedione-2,5, 14 (diaddition).



12



13



14

Sous l'influence du PDTB, on recueille la dicétone-1,4, 14, et des traces de produit qui seraient attribuables, d'après la CPG seule, à la dicétone-1,3, 13 (environ 2%).

En aucun cas on ne décèle la présence de produits cycliques.

L'addition de l'acétaldéhyde à la décène-3 one-2, 12, conduit à des résultats semblables.

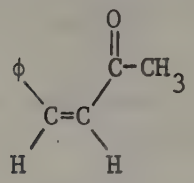
I.4 - Addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène

I.4.1 - Ultraviolets

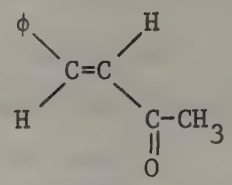
L'utilisation du phénylacétylène présente plusieurs avantages et un inconvénient.

Avantages : la cétone α,β-éthylénique (benzalacétone) susceptible de se former ne peut s'isomériser en dérivé β,γ-éthylénique. De plus, l'acétaldéhyde ne s'additionne pas sur la double liaison dans nos conditions expérimentales.

Inconvénient : sous l'influence de radiations ultraviolettes, la benzalacétone de stéréochimie trans, 17, est susceptible de s'isomériser en benzalacétone cis, 16, et en produits lourds, non identifiés en général.



16



17

Différents auteurs se sont penchés sur ces problèmes. LUTZ et coll. (11) en exposant 17 à la lumière solaire pendant 1,5 h obtiennent 10 à 13% de 16 et quelques produits secondaires ; ils pensent avoir atteint l'équilibre photochimique. HOUSE (12) a irradié 17 à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression ; outre des produits lourds, le mélange réactionnel contient au bout de 73 heures 48% de 16 isolée avec une pureté de l'ordre de 93% ; par extrapolation, l'auteur estime qu'à l'équilibre photochimique, on doit avoir de 50 à 55% de 16 . En partant d'une solution titrant 89% de 16, il n'en reste que 55% après 19 heures d'irradiation.

Nous avons ainsi été amenés à effectuer deux types de manipulations dans des conditions aussi identiques que possible. Nous avons réuni dans le tableau VI les valeurs du rapport benzalacétone cis/benzalacétone trans obtenues au cours du temps lors de l'addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène (col.1) et lors de l'irradiation de 17 dans l'acétaldéhyde (col. 2) . La différence entre ces deux séries de résultats permet de déterminer le rapport des produits (donc leurs proportions respectives) effectivement formés dans la réaction d'addition proprement dite (col. 3) . Ce rapport est pratiquement constant et correspond à 47-48% de 16 et 52-53% de 17.

Tableau VI

Temps mn	1 $(\underline{16}/\underline{17})_{exp.}$ *	2 $(\underline{16}/\underline{17})_{iso.}$ *	3 $(\underline{16}/\underline{17})_{réel}$	$\underline{16}_{réel}$ (%)	$\underline{17}_{réel}$ (%)
0,5	0,900	0,006	0,894	47,5	52,5
1	0,903	0,016	0,887	47	53
5	0,915	0,027	0,888	47	53
10	1,101	0,193	0,908	47,5	52,5
20	1,126	0,240	0,886	47	53

* Moyenne de six expériences semblables (écart maximum ± 1%).

Les dosages ont été réalisés par CPG. L'analyse est, cette fois, très facile à faire. Nous avons vérifié l'absence d'isomérisation de 16 aussi bien que de 17 sur la phase stationnaire utilisée. Les valeurs indiquées ci-dessus ne sont pas profondément affectées si l'on fait intervenir le coefficient de réponse: le dérivé trans est légèrement plus favorisé que le cis. Après correction, les valeurs deviennent :

benzalacétone cis , 16 : 48-49%
benzalacétone trans, 17 : 51-52%

Au-delà de 20 minutes, l'analyse devient impossible, le mélange réactionnel étant de plus en plus visqueux : ceci est vraisemblablement dû à une polymérisation des produits.

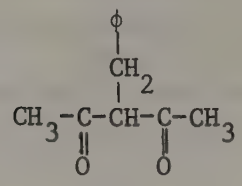
Conclusion

L'acétaldéhyde s'additionne au phénylacétylène sous l'influence de radiations ultraviolettes pour donner uniquement un mélange de benzalacétones cis et trans dans un rapport initial voisin de 1/1 . Ce rapport évolue au cours du temps par suite de l'isomérisation partielle du dérivé trans en dérivé cis.

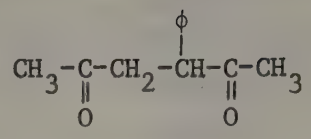
I.4.2 - Peroxydes

L'addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène en présence de peroxydes conduit, en plus de l'adduit 1/1, à un adduit 2/1 en quantités variables selon la nature du peroxyde, mais toujours constitué de benzyl-3 pentane-

dione-2,4, 18, et de phényl-3 hexanedione-2,5, 19.



18



19

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII

Conditions	16 (%)	17 (%)	18 (%)	19 (%)
PB 95° 1h	47-48	52-53	0	
PB 95° 9h	31	67	2	
PDTB 150° 3h	21	56	7	16

Les valeurs obtenues au bout d'une heure, avec PB, sont tout à fait comparables à celles obtenues avec les UV ; plus la durée de réaction augmente, plus on observe l'isomérisation thermique de 16 en 17 . Celle-ci est d'autant plus importante que la température est plus élevée. La proportion de diaddition croît également avec la température. Il faut remarquer la prédominance de la dicétone-1,4, 19.

L'ensemble de ces résultats est confirmé par l'addition de l'acétaldéhyde sur 17 en présence de peroxyde (Tableau VIII).

Tableau VIII

Conditions	16 (%)	17 (%)	18 (%)	19 (%)
PB 95° 9h	0	90	2	8
PDTB 150° 3h	0	43	16	41

Conclusion

L'acétaldéhyde s'additionne au phénylacétylène sous l'influence des peroxydes pour donner un mélange de benzalacétones cis et trans (l'isomère trans prédomine par suite de l'isomérisation thermique) et une fraction de diaddition composée de dicétone-1,3 et de dicétone-1,4 (cette dernière est majoritaire).

L'addition sur la benzalacétone trans conduit à des résultats similaires.

II - DISCUSSION

II.1 - Monoaddition

II.1.1 - Dans les différentes manipulations, nous nous sommes efforcés d'obtenir le "produit cinétique" (Tableau IX).

Tableau IX

Carbures	Pentyne-1 Hexyne-1	Phénylacétylène	Tertiobutyl-acétylène
Rapport des cétones α,β-éthyléniques cis/trans initial	∿ 25/75	∿ 50/50	∿ 5/95

Pour la discussion nous nous référerons au chapitre III de la première partie (p. 31).

Les valeurs indiquées dans le tableau précédent permettent de discuter le mécanisme de la réaction qui fait intervenir des radicaux vinyliques.

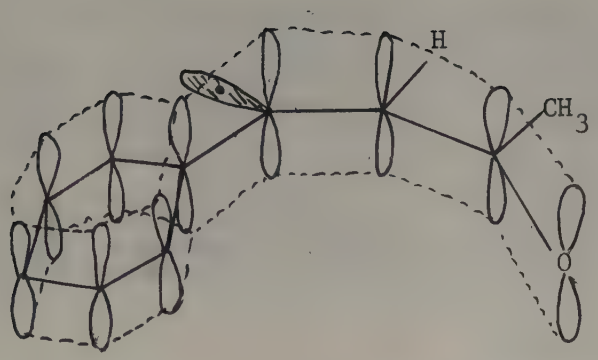
Avec le pentyne-1, l'hexyné-1 et le tertiobutylacétylène, le rapport cinétique cis/trans est nettement enrichi en l'isomère thermodynamiquement le plus stable. La prédominance du dérivé trans résulterait d'une capture stéréosélective des radicaux vinyliques transitoires ($k_t > k_c$).

Nous ne pensons pas que le cas III soit convenable : en effet, l'addition initiale du radical acétyle devrait donner un mélange des précurseurs radicalaires des cétones insaturées cis et trans dans le rapport 25/75 ou 5/95. Il ne semble pas que l'on puisse admettre une non-stéréospécificité de l'attaque initiale.

Bien que l'on ne puisse exclure le cas d'un radical linéaire, il nous semble que la meilleure interprétation repose sur le cas II : les radicaux vinyliques intermédiaires seraient courbes et l'équilibre entre les deux formes courbes se produirait plus rapidement que le transfert. Le rapport cinétique refléterait alors la différence entre les énergies libres des états de transition conduisant aux deux cétones éthyléniques. Elle serait de l'ordre de : 0,7 $kcal.mole^{-1}$ pour le pentyne-1 et l'hexyne-1
1,8 $kcal.mole^{-1}$ pour le tertiobutylacétylène.

Avec le phénylacétylène, l'interprétation des résultats est plus délicate. En effet, un rapport peu différent de 50/50 peut s'expliquer par l'une ou l'autre des diverses hypothèses, le cas III étant cependant le moins probable (il impliquerait une non-stéréospécificité de l'attaque initiale). Examinons maintenant les deux autres cas :

- si le radical est courbe, il y a conjugaison du noyau phényle, de la double liaison et du groupe carbonyle.

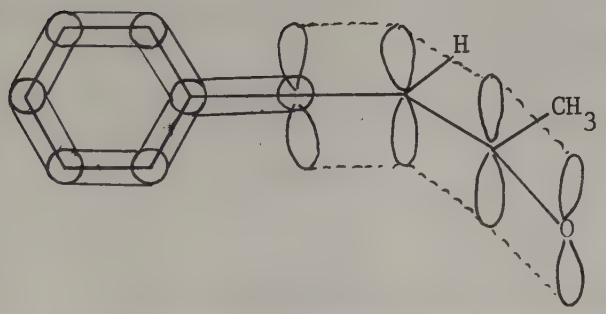


Toutes les liaisons et l'orbitale hachurée sont coplanaires.

- Par contre, s'il est linéaire, il doit y avoir décomposition du système conjugué en deux parties :

. le noyau phényle et l'orbitale hybride sp (contenant l'électron célibataire) d'une part,

. la double liaison et le groupe carbonyle d'autre part.



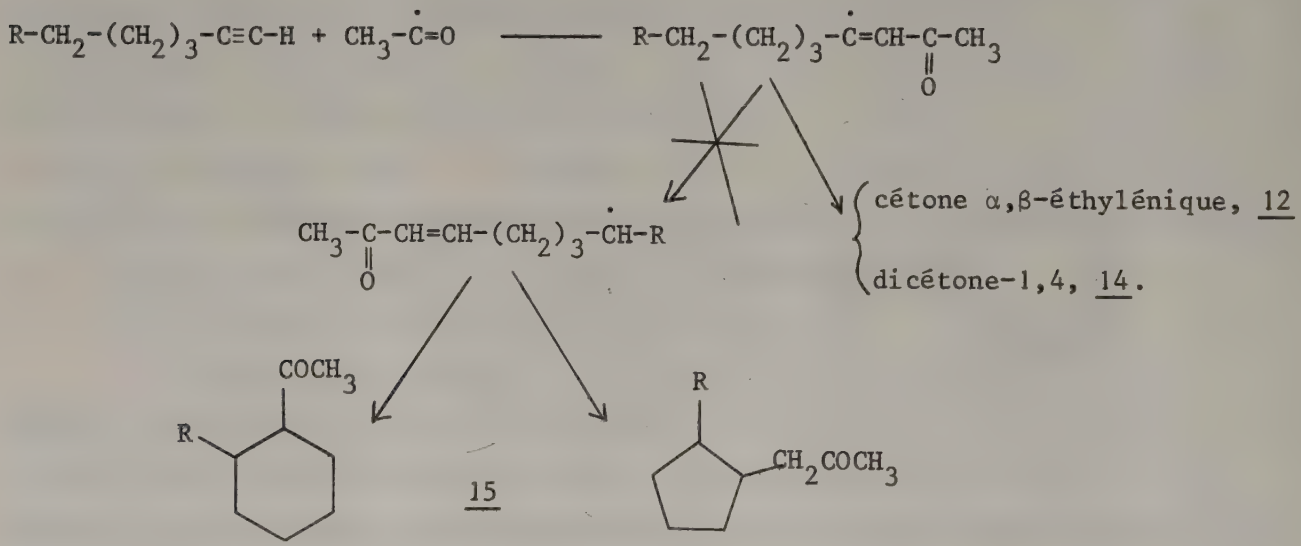
Le noyau est dans le plan vertical , les autres liaisons dans le plan horizontal.

Le problème est de savoir laquelle des deux structures est la plus stable. Nous avons vu (p. 47 et 54) qu'on estime,en général,qu'un radical α-arylvinyle est linéaire. Mais dans notre cas le problème est compliqué par la présence du groupe carbonyle. C'est pourquoi, des calculs théoriques ont été entrepris, mais les résultats ne nous en sont pas encore connus.

II.1.2 - Il faut noter l'absence d'aldéhydes β,γ-éthyléniques dans les divers cas étudiés. Certes, LALANDE, PASKOFF et CAZAUX (1a) n'ont trouvé que 5% de produits correspondants avec le β-pinène. Néanmoins, nous aurions pu déceler de telles quantités par RMN. Il semblerait donc que l'attaque radicalaire de l'aldéhyde initial ne s'effectue que sur l'atome d'hydrogène aldéhydique (processus "a") et non sur celui porté par l'atome de carbone en α du carbonyle (processus "b").

II.1.3 - Produits de cyclisation

Dans le cas de l'octyne-1, des produits cycliques, 15, auraient pu se former par transfert intramoléculaire selon un schéma semblable à celui décrit par HEIBA et DESSAU (cf. p. 25) avec le tétrachlorure de carbone, mauvais agent de transfert.



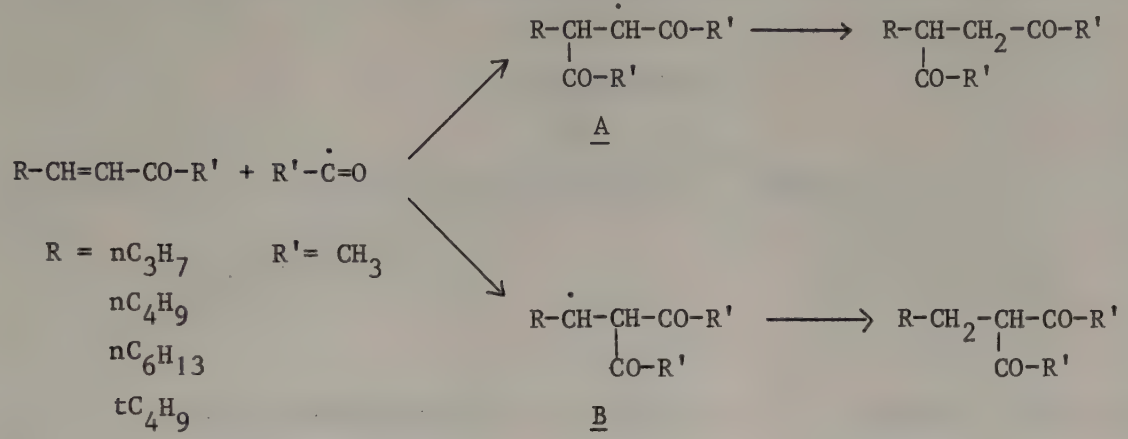
Rappelons que le bromotrichlorométhane, meilleur agent de transfert que CCl_4, empêche ce processus: on n'obtient que le produit d'addition normalement attendu.

Dans notre étude, l'absence de dérivés cycliques s'expliquerait de la même façon : l'acétaldéhyde est un excellent agent de transfert si bien qu'aucun processus intramoléculaire ne peut se produire.

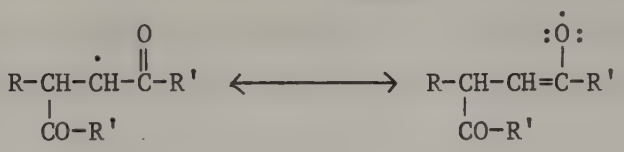
II.2 - Diaddition

La fraction de diaddition est constituée quasi exclusivement de dicétone-1,4 sauf dans le cas du phénylacétylène. Des traces de dicétone-1,3 existeraient avec l'octyne-1 et le tertiobutylacétylène.

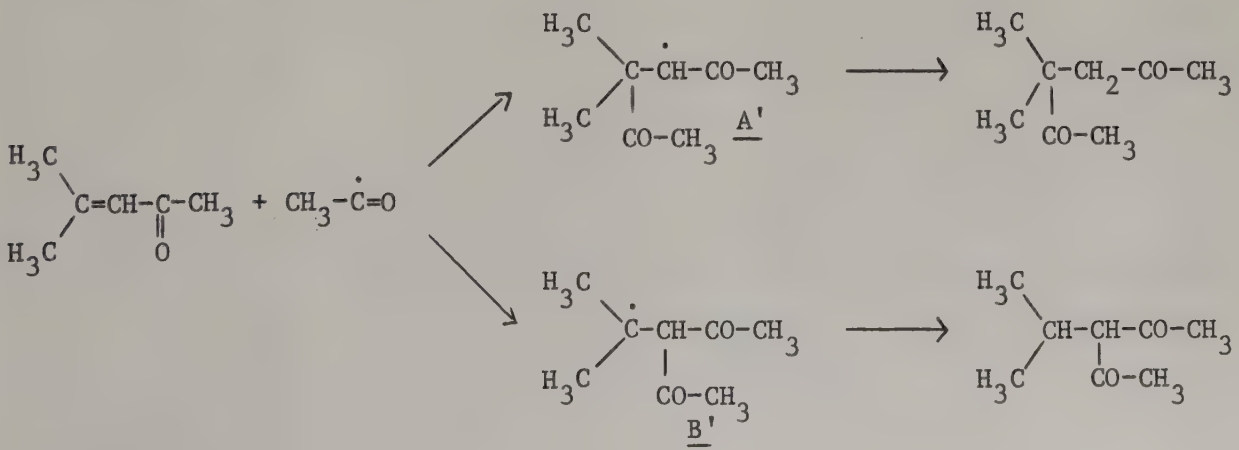
Ce fait peut être expliqué par la structure des radicaux intermédiaires. Nous rappelons dans la figure suivante le schéma de principe valable pour le pentyne-1, l'hexyne-1, l'octyne-1 et le tertiobutylacétylène :



Le radical A est plus stable que le radical B . En effet, il est possible d'écrire une formule limite supplémentaire dans le cas de A :

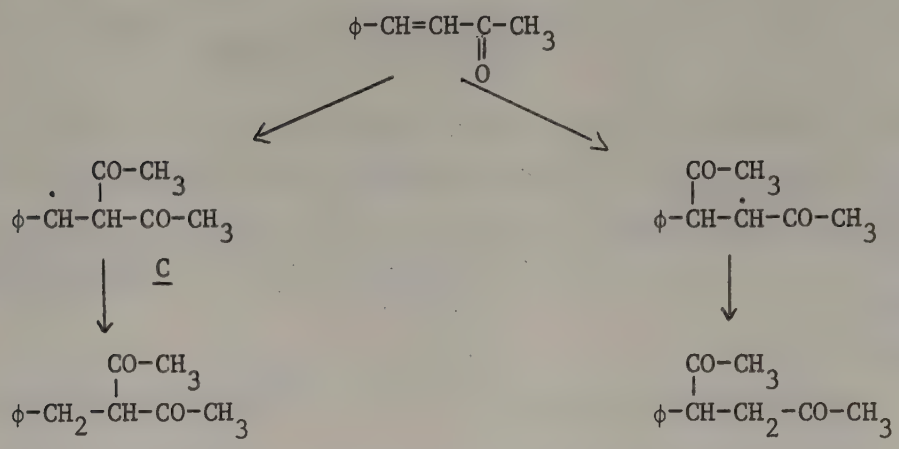


Il est également possible de rendre compte de la différence observée entre le comportement — apparemment contradictoire — de l'heptène-3 one-2 et de l'oxyde de mésityle.



En regard des considérations usuelles, le radical B' obtenu à partir de l'oxyde de mésityle est plus stable (radical tertiaire) que le radical correspondant B (radical secondaire) obtenu à partir de l'heptène-3 one-2, ce qui explique la possibilité de formation de dicétone-1,3 dans un cas et pas dans l'autre.

Avec le phénylacétylène, la prédominance de la dicétone-1,4 s'explique de façon similaire. La figure suivante rappelle le principe de l'addition :



Le radical benzylique C est trop stable pour pouvoir donner facilement lieu à la réaction de transfert.

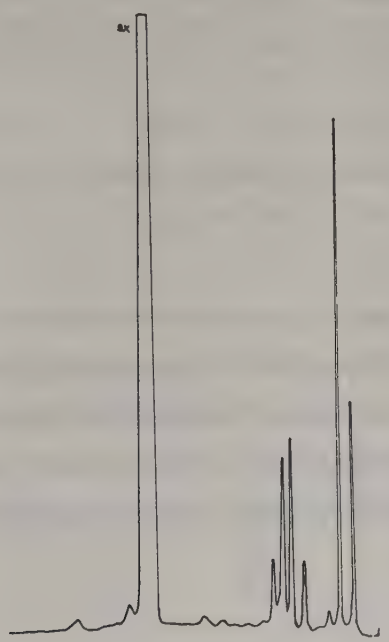
CHAPITRE III

ADDITION DE L'ISOBUTANAL A L'HEXYNE-1

L'étude de l'addition de l'isobutanal à l'hexyne-1 a été effectuée dans les conditions suivantes :

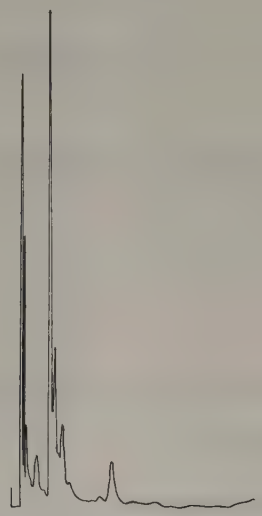
- isobutanal/hexyne-1/PDTB = 20/1/0,2
- 3 heures à 150° .

Nous avons représenté ci-dessous le chromatogramme du mélange réactionnel après élimination des produits qui n'ont pas réagi.



1 - Une distillation analytique ultérieure permet d'isoler une fraction d'addition (Rdt ∿ 10%) présentant les caractéristiques ci-après :

- infrarouge : bande ν_{CH} aldéhydique .
- RMN : présence de deux signaux, dans un rapport voisin de 1/1, attribuables à deux aldéhydes.
- CPG : nous reproduisons l'allure du chromatogramme.

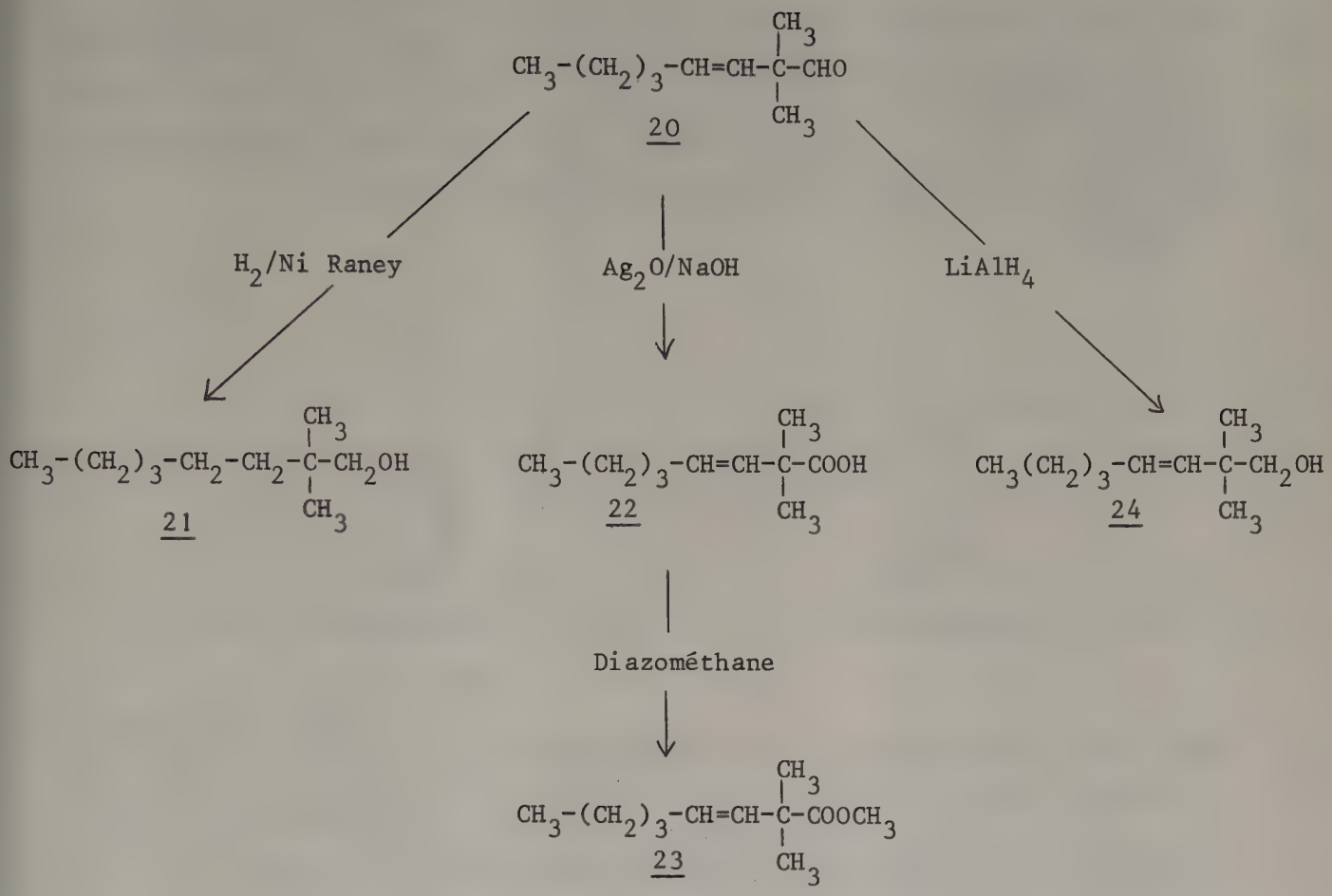


- couplage masse-CPG : le pic principal a une masse de 154. La première scission correspond à la perte d'un groupe $\dot{C}HO$ (m/e = 125) . Le pic de base est à m/e = 69 .

Tous ces éléments suggèrent que la fraction isolée est constituée essentiellement des cis et trans diméthyl-2,2 octène-3 als, 20 :

$$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CHO \quad , \underline{20} \quad \text{(cis + trans)}$$

Nous n'avons pas pu obtenir ces dérivés à l'état pur, car ils se dégradent au cours du temps. En effet, il apparaît peu à peu un produit blanc solide ; en infrarouge on voit une bande, caractéristique de la fonction acide, dont l'intensité augmente. La composition de la fraction d'addition a été vérifiée par voie chimique. Les réactions effectuées sont rassemblées dans le tableau suivant :



L'alcool saturé, 21, est identique à un échantillon préparé par une autre méthode. L'oxydation argentique conduit à deux phases, l'une liquide, l'autre solide, correspondant vraisemblablement aux deux isomères attendus, 22 ; mais, aucune de ces deux phases n'a pu être suffisamment purifiée pour permettre une analyse très précise. Par méthylation du mélange, on obtient un composé 23, présentant des caractéristiques convenables, bien que l'on n'ait pas cherché à étudier la stéréochimie de la double liaison. Ce problème a été résolu à la suite de la réduction par l'aluminohydrure de lithium ; elle nous a conduit aux cis et trans octène-3 ols-1, 24, dans un rapport voisin de 1/1 (dosage par CPG). Les deux isomères séparés par CPG préparative (le dérivé trans est le moins retenu) sont analysés par infrarouge, masse et RMN. Les spectres de masse ne présentent pas de différence appréciable ; en infrarouge, par contre, l'isomère trans a une bande

vers 980 cm^{-1} alors que l'isomère cis en a une vers 730 cm^{-1} . La preuve la plus probante est apportée par la spectrométrie RMN. Si on opère dans les conditions habituelles, il n'est pas possible d'attribuer à l'un ou à l'autre des deux produits la configuration cis ou trans, les protons éthyléniques se présentant sous la forme d'un spectre $AA'X_2$ (fig. 1 et 2).

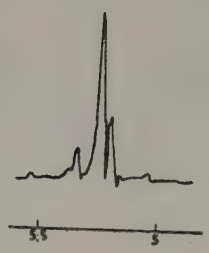


Fig. 1

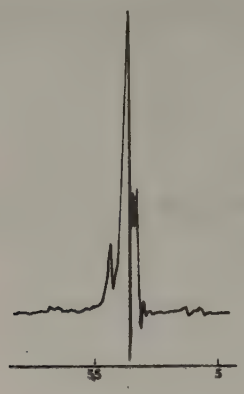
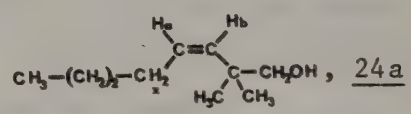


Fig. 2

Mais, dans l'introduction de quantités croissantes de tri-(dipivalométhanate) d'europium* permet d'obtenir un spectre ABX_2 à partir duquel on peut mesurer directement les constantes de couplage. Nous avons représenté l'allure des signaux des protons éthyléniques des deux dérivés dans les figures 3 et 4.



24a

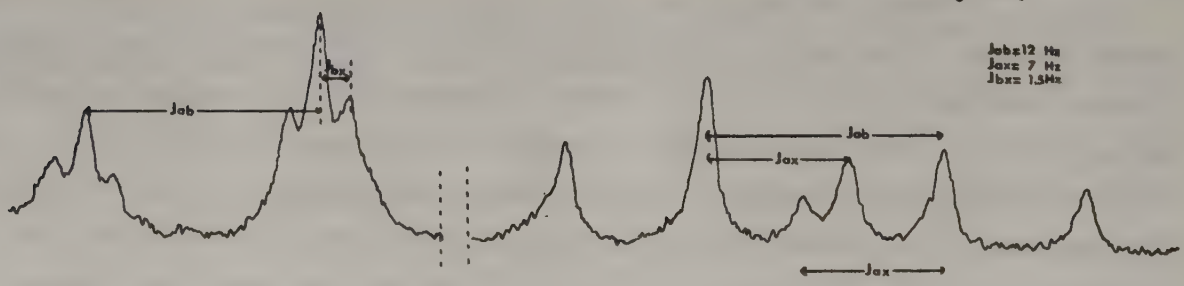


Fig. 3

* Les concentrations d'$Eu(DPM)_3$ utilisées sont suffisamment faibles pour ne pas perturber les constantes de couplage.

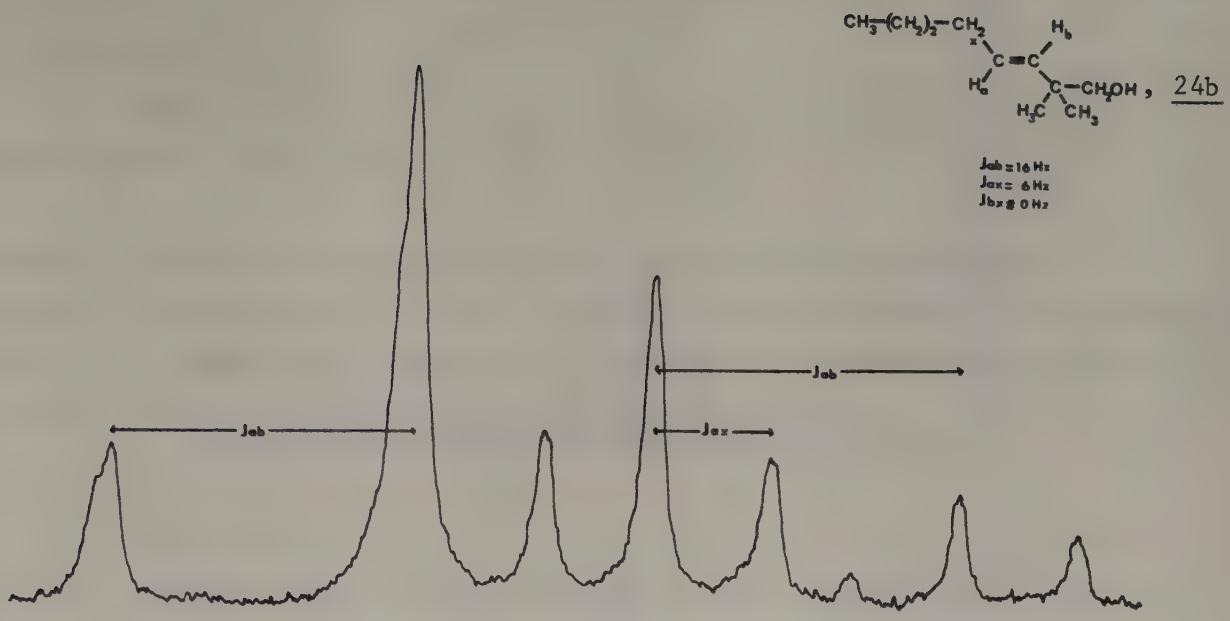


Fig. 4

Il nous a paru intéressant de représenter les spectres de masse des différents alcools. Ceux des alcools insaturés sont très différents de celui de l'alcool saturé correspondant : on constate ainsi la grande influence de la double liaison sur la fragmentation (Figure 5).

2 - Nous avons particulièrement recherché la méthyl-2 nonène-4 one-3, 25, attendue d'après le processus observé avec l'acétaldéhyde (voir chapitre précédent).

$$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

25

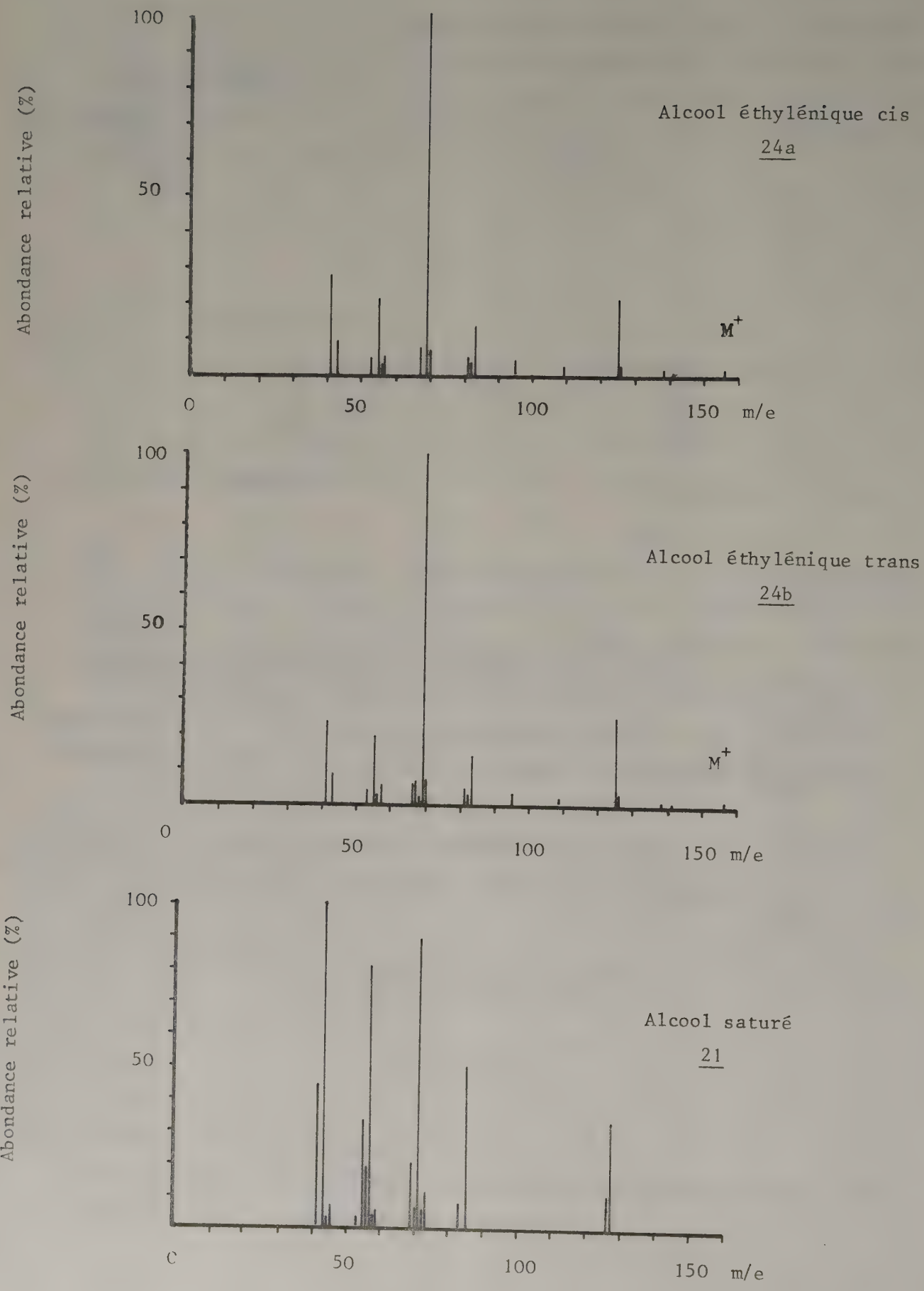

Abondance relative (%)
100
50
0
50
100
150 m/e
M+
Alcool éthylénique cis
24a
Abondance relative (%)
100
50
0
50
100
150 m/e
M+
Alcool éthylénique trans
24b
Abondance relative (%)
100
50
0
50
100
150 m/e
Alcool saturé
21

Figure 5

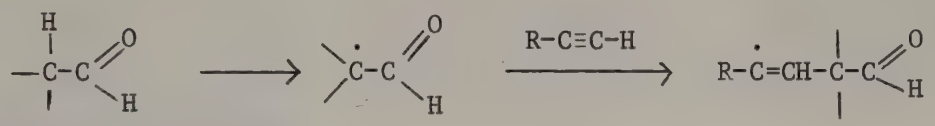
Cette cétone est absente ; en effet, en chromatographie, un échantillon de référence fait apparaître un nouveau pic sur le chromatogramme du produit d'addition.

3 - Nous n'avons pas pu mettre en évidence une fraction de diaddition, même en opérant à plus forte dilution : 40/1/0,2.

Remarque : nous avons tenté d'effectuer l'addition de l'isobutanal à l'hexyne-1 en présence d'UV. Mais l'analyse du chromatogramme est très délicate, car de très nombreux pics apparaissent. Néanmoins, la présence de la cétone de monoaddition et de dicétones de diaddition semble exclue.

4 - Discussion

On peut penser que l'étape initiale procède par attaque au niveau d'un hydrogène situé sur le carbone en α du groupe carbonyle (processus"b").



Il n'est cependant pas possible de déterminer la nature des intermédiaires radicalaires ; en effet le rapport des aldéhydes (proche de 1/1) n'est pas connu de façon suffisamment précise pour que l'on puisse trancher nettement sur les vitesses relatives d'inversion et de transfert.

L'absence de produits correspondant au processus "a" laisserait supposer que la perte de l'hydrogène aldéhydique ne se produirait pas, ou que le radical obtenu ne s'additionnerait pas sur la triple liaison. Or, LALANDE et BOURGEOIS (1c) ont montré que l'addition photoinitiée de l'isobutanal au β-pinène et à l'octène-1 conduit à une fraction d'addition complexe, contenant notamment à la fois les produits dus à la perte de l'hydrogène aldéhydique (∿15%) et à la perte de l'hydrogène en α du carbonyle (∿60%). Si on compare les résultats des additions de l'acétaldéhyde et de l'isobutanal à l'hexyne-1, on s'aperçoit que, dans chaque cas, un seul des deux processus possibles semble avoir lieu. On doit donc admettre qu'une des deux scissions s'effectue beaucoup plus rapidement que l'autre selon la nature de l'aldéhyde. Nos résultats ne sont cependant pas assez nombreux pour permettre une généralisation.

CHAPITRE IV

ADDITIONS D'AUTRES ALDEHYDES AU PENTYNE-1 ET A L'HEXYNE-1

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué l'addition du propanal et du butanal dans des conditions identiques à celles exposées dans le chapitre précédent :

- PDTB : rapport molaire aldéhyde/acétylénique/peroxyde = 20/1/0,2
  3 heures à 150°.
- UV : rapport molaire aldéhyde/acétylénique = 20/1
  9 heures.

Après élimination des produits en excès et distillation fractionnée, le mélange est analysé par CPG . Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Carbure $RC\equiv CH$ R	Aldéhyde $R'CH_2CHO$ R'	Initiation	Monoaddition $R'CH_2CCH=CHR$ O %	Diaddition $R'CH_2-C-CH_2-CH-C-CH_2-R'$ O O %	Rdt global (par rapport au carbure mis en jeu)
nC_3H_7	CH_3	UV	25 *	75	non déterminé
nC_3H_7	CH_3CH_2	UV	0	100	non déterminé
nC_4H_9	CH_3	UV	20	80	∿ 10 %
nC_4H_9	CH_3	PDTB	0	100	∿ 10 %
nC_4H_9	CH_3CH_2	UV	0	100	∿ 5 %
nC_4H_9	CH_3CH_2	PDTB	0	100	∿ 10 %

* Par couplage masse-CPG plusieurs pics possèdent la masse correspondante ; nous les avons considérés comme appartenant tous à la fraction de monoaddition.

Nous avons isolé les produits d'addition avec l'hexyne-1 mais pas avec le pentyne-1 . Avec ce dernier, ils ont été identifiés par couplage masse-CPG.

La cétone de monoaddition isolée est de stéréochimie trans. Nous ne nous sommes pas intéressés à l'isomère cis.

Nous n'avons mis en évidence ni la présence d'aldéhydes insaturés, ni celle de dicétones-1,3.

Avec l'hexyne-1, nous avons également opéré en présence de PB (9h à 90°) : il n' y a pas de changements qualitatifs ni quantitatifs appréciables.

2 - DISCUSSION

Les résultats obtenus avec le pentyne et l'hexyne en présence d'UV sont tout à fait comparables. L'absence de la cétone insaturée dans le cas du butanal nous paraît intéressante. Elle signifierait que la réactivité des couples

"cétone α,β-éthylénique ($R'-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R$) - aldéhyde correspondant ($R'-CH_2-CHO$)" est dans l'ordre : $CH_3-CH_2 > CH_3 \sim H$ en ce qui concerne le groupe R'. Dans les deux cas envisagés, elle ne dépendrait pas de la taille du groupe R.

L'absence d'aldéhydes insaturés dans ces additions irait dans le sens de la remarque que nous avons faite dans le chapitre précédent : seul, le processus "a" (perte de l'hydrogène aldéhydique) est observé. Or, LALANDE, BOURGEOIS et BAZILE (1b) ont montré que le processus "b" (perte d'un hydrogène en α du carbonyle) se produisait également lors de l'addition radicalaire du propanal et du butanal sur l'octène-1 et le β-pinène ; les pourcentages d'aldéhydes d'addition dans le mélange réactionnel sont indiqués ci-après :

	β-pinène	octène-1
Propanal	35%	20%
Butanal	20%	10%

Ces proportions sont loin d'être négligeables. Nos rendements sont beaucoup plus faibles que dans les additions aux alcènes terminaux ; mais cela ne suffit pas pour expliquer l'absence de produits provenant de la scission d'un hydrogène en α du carbonyle : leur présence aurait été détectée par RMN . La différence de comportement des aldéhydes dans les conditions expérimentales utilisées serait à mettre au compte du carbure :

- carbures éthyléniques terminaux : les deux processus se produisent quel que soit l'aldéhyde.

- carbures acétyléniques vrais : le processus "a" se produit avec un aldéhyde non ramifié à l'exclusion du processus "b" qui n'a lieu qu'avec un aldéhyde ramifié.

Mais nos résultats ne nous paraissent pas assez nombreux pour pouvoir avancer une interprétation valable.

Nous voudrions insister sur l'aspect synthétique de la réaction : en effet, malgré des rendements faibles, (nous pensons qu'ils sont susceptibles d'être améliorés), la très grande facilité de mise en oeuvre ouvre une voie de synthèse intéressante de dicétones-1,4 ramifiées, d'accès difficile par ailleurs.

BIBLIOGRAPHIE DEUXIEME PARTIE

(1) a - R. LALANDE, B. PASKOFF et M. CAZAUX, C.R. Acad. Sc., 1967, 264, série C, 1083.

b - R. LALANDE, M.J. BOURGEOIS et Y. BAZILE, C.R. Acad. Sc., 1967, 265, série C, 525.

c - R. LALANDE et M.J. BOURGEOIS, C.R. Acad. Sc., 1971, 273, série C, 1546.

(2) H.H. SCHLUBACH, V. FRANZEN et E. DAHL, Ann., 1954, 587, 124.

(3) G. BUCHI, J.T. KOFRON, E. KOLLER et D. ROSENTHAL, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 876.

(4) a - J.A.G. DOMINGUEZ et A.F. TROTMAN-DICKENSON, J. Chem. Soc., 1962, 940.

b - N.F. CYWINSKII, Brevet U.S. 3 124 622 (Chem. Abstr., 1964, 61, 2969b).

(5) R.H. WILEY et J.R. HARRELL, J. Org. Chem., 1960, 25, 903.

(6) S.D. MEKHTIEV, M.K. MAMEDOV, V.S. ALIEV, N.T. SULTANOV, N.M. GUSEINOV, F.A. MAMEDOV, T.P. POPOVA et M.S. ALIEV, Brevet URSS 292 947 (Chem. Abstr., 1971, 75, 5250 q).

(7) J.S. BRADSHAW, R.D. KNUDSEN et W.W. PARISH, Chem. Comm., 1972, 1321.

(8) K. FUJITA, K. YAMAMOTO et T. SHONO, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 1933 (Chem. Abstr. 1973, 79, 145 647g).

(9) L.E. FRIEDRICH et J.D. BOWER, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 6869.

(10) T.M. PATRICK, J. Org. Chem., 1952, 17, 1269.

(11) R.E. LUTZ, C.R. BAUER et R.H. JORDAN, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4300.

(12) H.O. HOUSE, J. Org. Chem., 1959, 24, 1374.

TROISIEME PARTIE

SYNTHESE ET PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DE CETONES α,β-ETHYLENIQUES, DE DICETONES-1,3 ET DE DICETONES-1,4.

Afin de parfaire l'identification des produits formés au cours de nos additions radicalaires, nous avons préparé diverses séries de composés : des cétones α,β-éthyléniques de configuration cis et trans, des dicétones-1,3 et des dicétones-1,4.

Dans cette partie, nous avons rassemblé les remarques qui nous ont été suggérées au cours des synthèses ainsi que certaines propriétés spectroscopiques de ces produits.

CHAPITRE I

CETONES α,β-ETHYLENIQUES

Les méthodes de préparation sont extrêmement nombreuses et conduisent en règle générale au dérivé de configuration trans, avec des rendements et des puretés très variables. Parmi les procédés que nous avons dû abandonner, par suite de leurs grandes insuffisances, nous citerons :

- l'hydrogénation partielle des cétones α,β-acétyléniques,
- la condensation catalytique d'un anhydride ou d'un chlorure d'acide sur un carbure éthylénique.

I - LES METHYLCETONES α,β-ETHYLENIQUES : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R$

I.1 - R = CH_2-R' , R' étant un groupe alkyle.

I.1.1 - Synthèse de l'isomère trans

Ces cétones sont synthétisées par la réaction d'aldolisation classique de l'acétone et d'un aldéhyde en présence d'une base ; le cétol intermédiaire est ensuite déshydraté. Pour ceci, nous avons utilisé le procédé de Locquin (acide oxalique anhydre à 4% en poids) (1)*. Dans tous les cas, nous avons obtenu un

---

* Bibliographie p. 167

mélange de trois produits, de même masse, en proportions variables selon les expériences, bien séparés par CPG (phase stationnaire : Carbowax 20M). Ils ont été identifiés aux cétones éthyléniques suivantes (temps de rétention croissant) :

- α,β de configuration cis
- β,γ de configuration non déterminée, mais vraisemblablement cis et trans.
- α,β de configuration trans.

La pureté de la cétone trans varie de 70 à 90%, les proportions des cétones cis et β,γ-éthyléniques variant dans le même sens. Si on abandonne le mélange pendant de nombreuses semaines, seule la cétone α,β-éthylénique trans demeure.

I.1.2 - Synthèse de l'isomère cis

Plusieurs exemples ont été rapportés dans la littérature. Mais les auteurs n'avaient à leur disposition que la réfraction moléculaire pour apprécier la qualité de leurs produits (2) . Or, HEILMANN et coll. (3), en reprenant certains de ces travaux, ont montré qu'en fait les auteurs avaient obtenu d'autres dérivés insaturés voisins (points d'ébullition, indices et réfractions moléculaires peu différents) dont les dérivés cristallisés possédaient effectivement des points de fusion très proches d'où l'attribution erronée des structures.

Plus tard, THEUS et coll. (4) ont effectué la semi-hydrogénation de cétones α,β-acétyléniques (décyne-3 one-2, heptyne-3 one-2) à l'aide de palladium sur carbonate de calcium sans agent de contrainte. Pour éviter une trop grande durée de la réaction (ce qui aurait pu occasionner une transformation partielle en forme trans), ils ont employé 20% de catalyseur à la pression atmosphérique. Malgré ces précautions, les spectres infrarouges publiés montrent que leurs dérivés contiennent une très forte proportion de forme trans.

HEILMANN et coll. (3) ont décrit en 1957 une méthode de synthèse stéréospécifique de méthylcétones α,β-éthyléniques de configuration cis à partir de l'alcool acétylénique correspondant, selon le schéma suivant :

$$CH_3-C\equiv C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' \xrightarrow[\text{Pyridine}]{H_2\ ,\ Pd/CaCO_3} CH_3-CH=\overset{c}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' \xrightarrow[-15°\\ \text{acétone}]{CrO_3/H^+} CH_3-CH=\overset{c}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$$

Ils ont ainsi obtenu par distillation analytique quelques cétones cis dont ils donnent les spectres infrarouges. Par ce procédé, nous avons synthétisé la cis-octène-3 one-2 et la cis-heptène-3 one-2 (proportion de l'ordre de 60% dans le mélange réactionnel) qui ont été purifiées par CPG préparative. Ces dérivés ne sont pas stables ; en effet, nous avons observé qu'ils se transforment en l'isomère trans

- soit en milieu acide
- soit par chauffage dans un récipient en verre.

Même conservés à température ambiante, ils sont totalement isomérisés en quelques jours.

I.1.3 - Analyse spectroscopique

* Infrarouge

Les fréquences des déformations gauches de la double liaison sont caractéristiques (3).

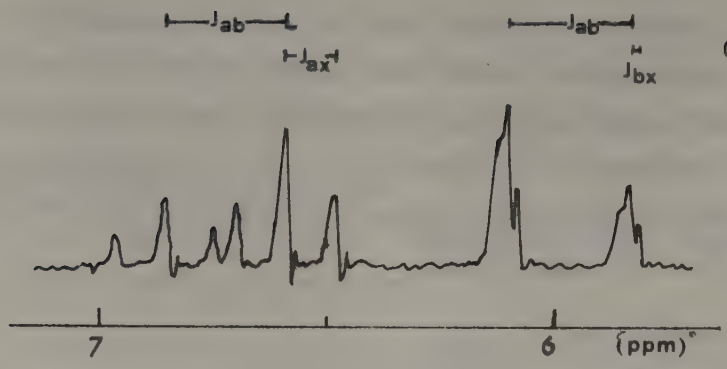
- composé trans : bande très intense vers 970-980 cm^{-1} (très faible pour le cis)
- composé cis : bande très forte vers 720-750 cm^{-1} (l'isomère trans est pratiquement transparent dans cette région).

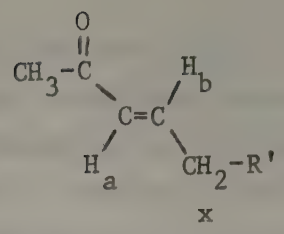
Nous n'avons pas étudié plus profondément les spectres de ces dérivés.

* Résonance Magnétique Nucléaire

Cétones α,β-éthyléniques trans

Les protons éthyléniques donnent un spectre ABX_2 . Nous rassemblons les différentes caractéristiques sur le schéma suivant.

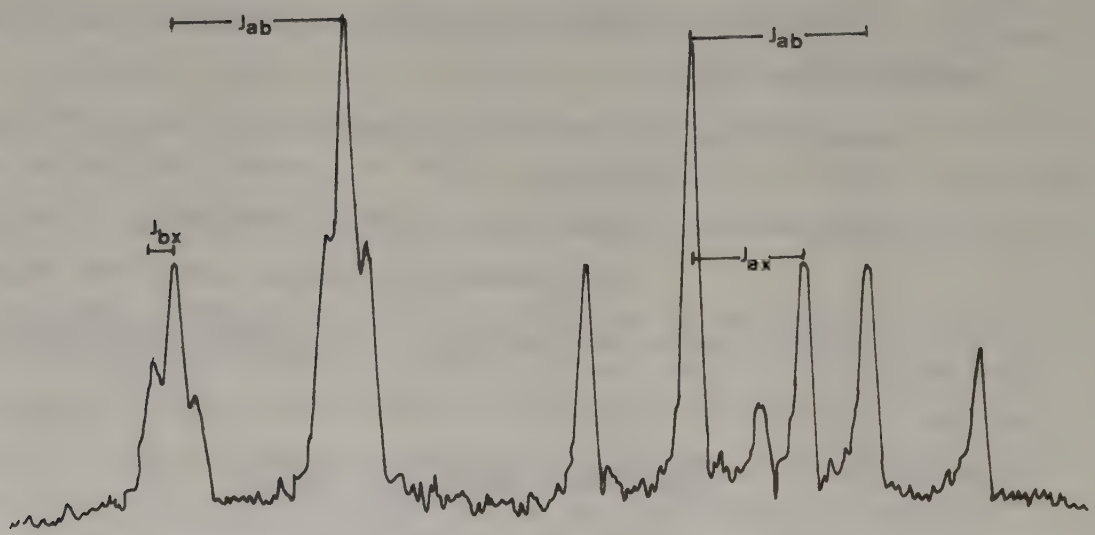




J_{ab} = 16 Hz
J_{ax} = ∿1 Hz
J_{bx} = 6 Hz

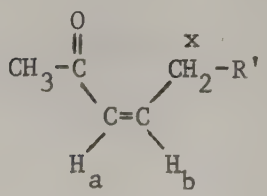
Cétones α,β-éthyléniques cis

Les protons éthyléniques donnent un spectre $AA'X_2$. L'introduction de quantités croissantes d'$Eu(DPM)_3$ — en quantités telles qu'elles ne pertu bent pas les constantes de couplage — permet d'obtenir un spectre ABX_2 dire tement analysable au premier ordre.



Spectre ABX_2 (présence d'$Eu(DPM)_3$)

Nous rassemblons les caractéristiques sur le schéma suivant :

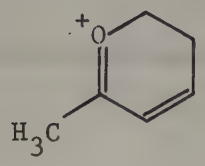


J_{ab} = 11 Hz
J_{ax} ∿ 1 Hz
J_{bx} = 7 Hz

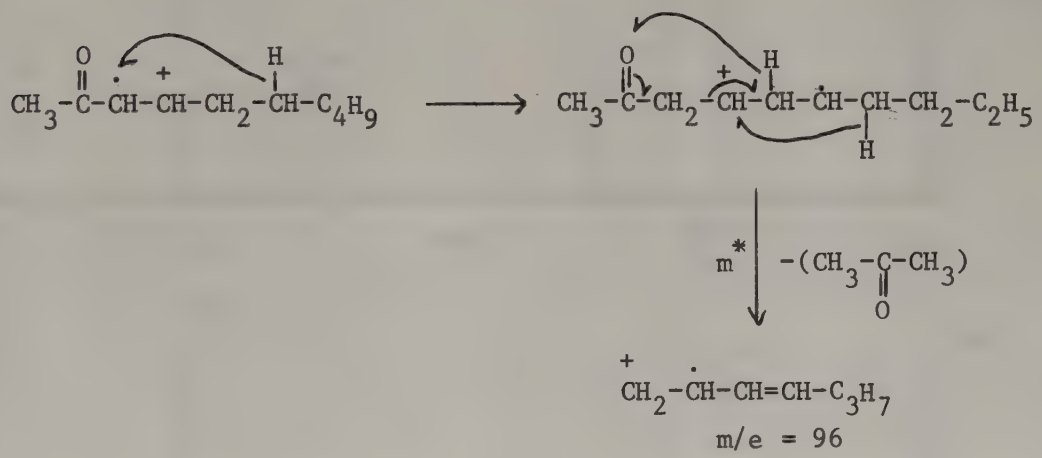
* Spectrométrie de masse

Isomère trans . Les spectres sont tout à fait comparables à ceux obtenus par DJERASSI et coll. (5a). Nous ne rappellerons que les différentes coupures.

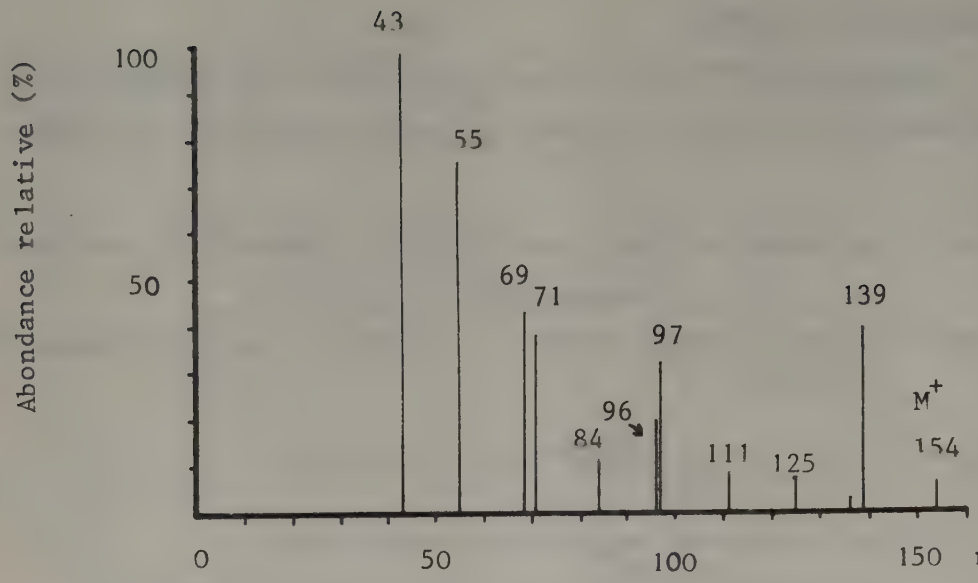
- scission en α du carbonyle : les ions $CH_3-C\equiv\overset{+}{O}$ et $R-CH=CH-CO^+$ sont très abondants.
- perte d'une fraction du groupe alkyle R : on obtient un ion de masse 97 de type



- à partir de R > C_4 une fragmentation inattendue se produit : c'est la perte d'acétone à partir du pic moléculaire, accompagnée de la présence d'un ion métastable. Le processus le plus probable est un transfert multiple d'hydrogène.

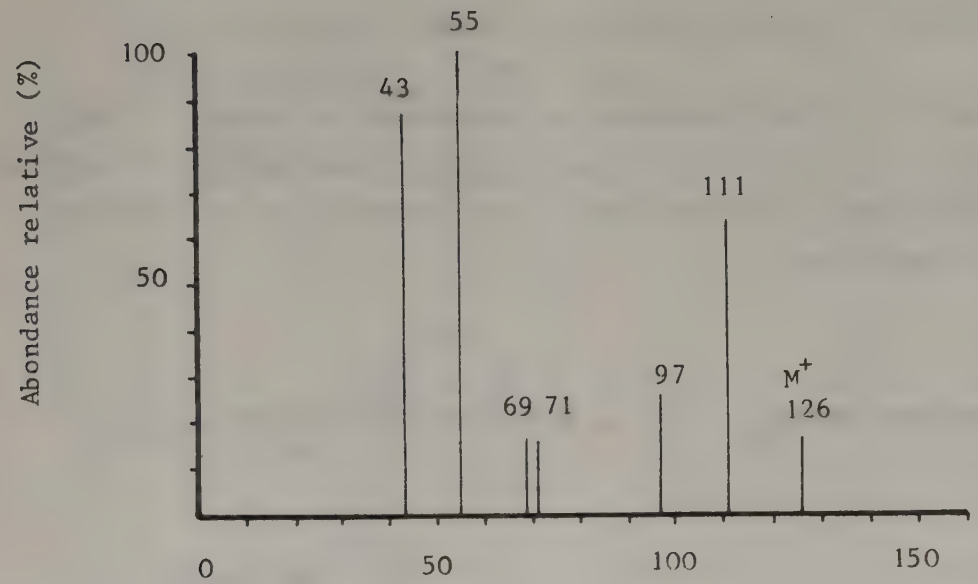


- l'ion de masse 71 peut s'expliquer par un double transfert d'hydrogène à partir du pic moléculaire. Son importance croît avec la taille du groupe alkyle.



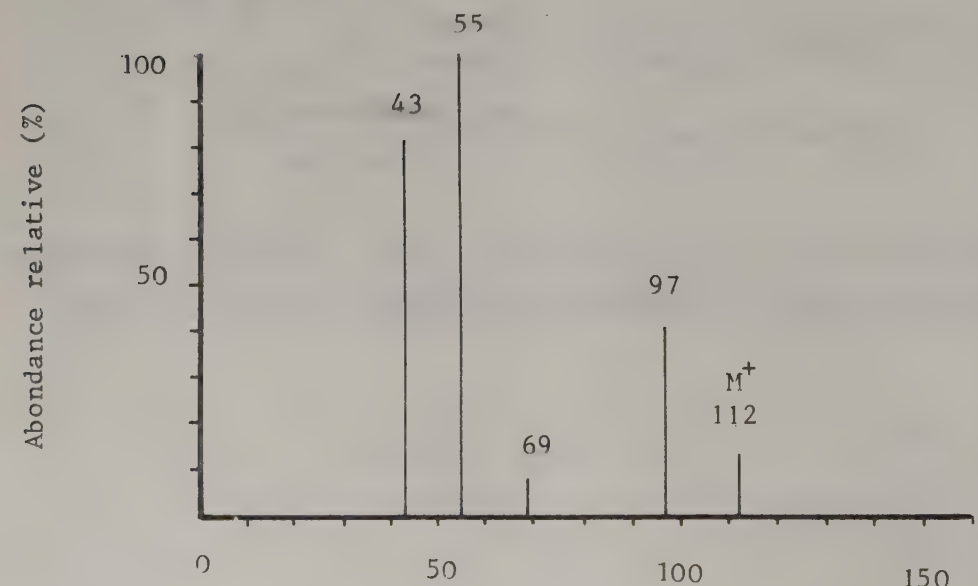
Trans décène-3 one-2

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-nC_6H_{13}$



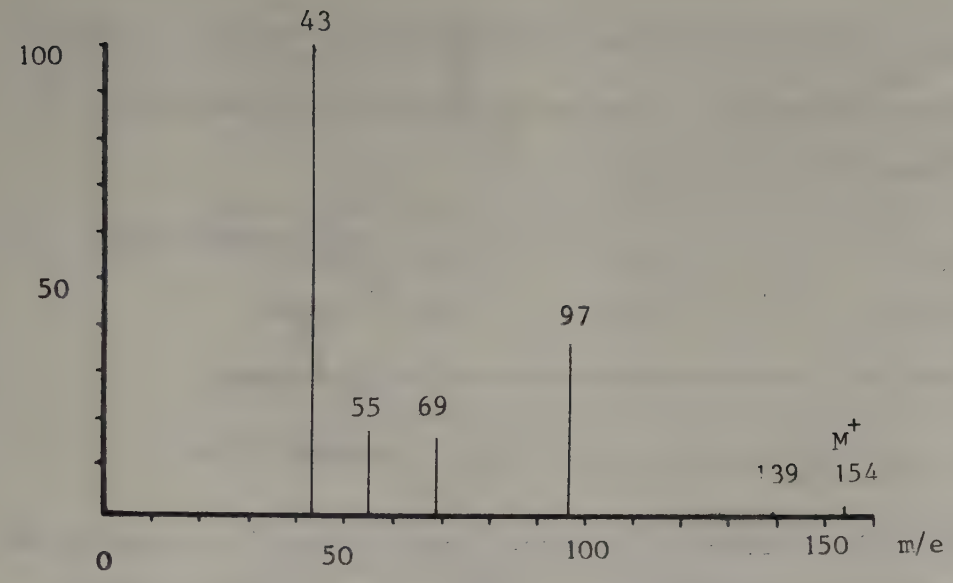
Trans octène-3 one-2

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-nC_4H_9$



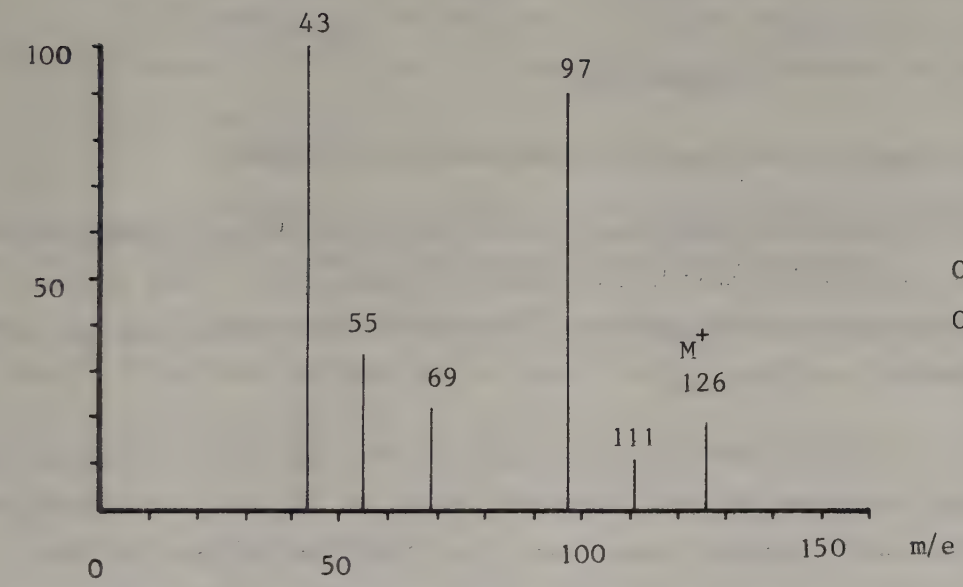
Trans heptène-3 one-2

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-nC_3H_7$



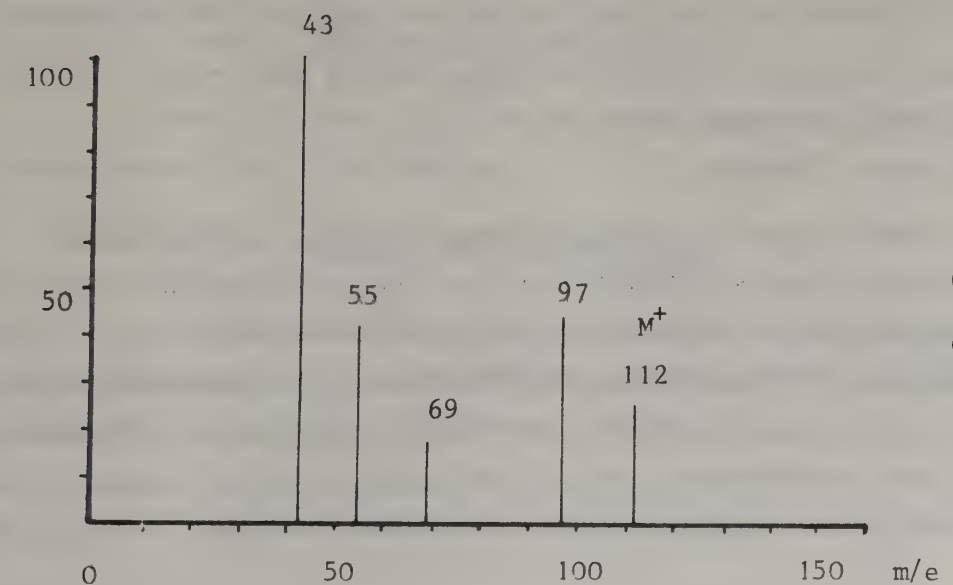
Cis décène-3 one-2

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-nC_6H_{13}$



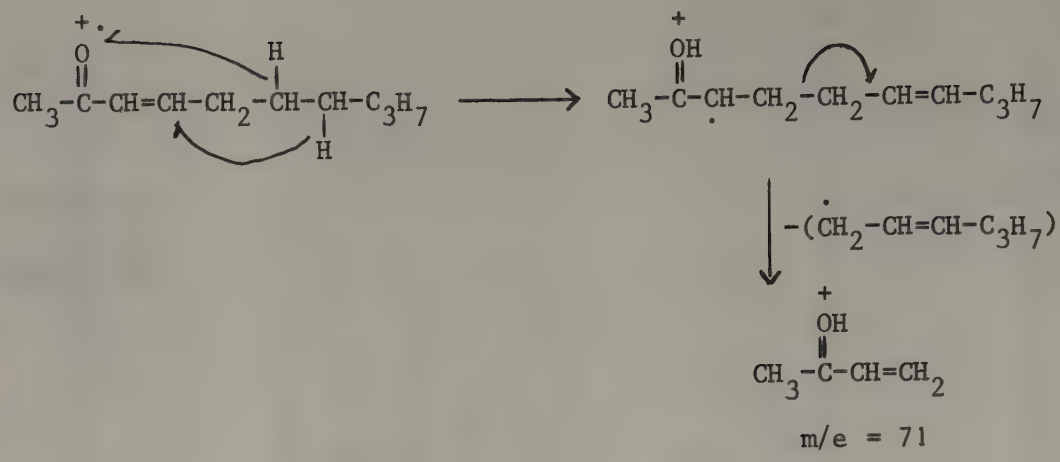
Cis octène-3 one-2

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-nC_4H_9$



Cis heptène-3 one-2

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-nC_3H_7$



- m/e = 55 . Cet ion correspond essentiellement à $C_3H_3O^+$ et provient du pic M-15 (résultant de la scission en α). On peut lui attribuer la forme

$$CH_2=CH-C\equiv O^+$$

mais il n'est pas possible de connaître exactement son origine.

Il est important de remarquer que les trois dernières fragmentations décrites imposent la scission soit d'une double liaison, soit d'une liaison vicinale. Or, il est admis qu'en général, c'est la position allylique qui subit l'attaque principale.

Isomère cis : Nous n'avons relevé aucune donnée dans la littérature. Nous rapportons quelques spectres de tels composés. Bien que les scissions semblent identiques à celles de l'isomère trans, les pics n'ont pas du tout la même intensité. Les différences les plus importantes nous semblent les suivantes :

- plus grande facilité de la perte du groupe alkyle (m/e = 97)
- diminution du pic de masse m/e = 55
- absence de perte d'acétone.

. Dans l'isomère trans, la perte du groupe alkyle, pour conduire à l'ion m/e = 97, nécessite, selon DJERASSI (5a), une isomérisation thermique et/ou sous l'impact électronique en la forme cis. Or, nous avons montré que le dérivé trans ne conduisait pas à l'isomère cis par élévation de la température. On ne peut donc retenir qu'une isomérisation sous l'impact électronique. L'isomère cis possède une excellente conformation, ce qui expliquerait que la coupure de la chaîne alkyle y soit beaucoup plus nettement favorisée. En effet, le pic m/e= 97

représente une part plus importante du courant ionique (Σ_{43}) dans les dérivés cis :

	Σ_{43} cis	trans
Octène-3 one-2	∿ 25 %	∿ 6 %
Décène-3 one-2	∿ 20 %	∿ 6 %

Pour l'heptène-3 one-2, le pic provient de deux origines différentes :

- scission en α du carbonyle (perte de $CH_3^{\cdot}$)
- perte du groupe alkyle.

Néanmoins, on peut noter une légère augmentation du courant ionique dans l'isomère cis (15% au lieu de 13%). La différence ne nous paraît pas cependant significative.

. La diminution du pic m/e = 55 doit être attribuée à celle du pic $(M-15)^+$ dont il provient (présence d'un ion métastable).

. La perte d'acétone n'existe pratiquement pas dans la cis décène-3 one-2. Mais nous ne pouvons insister sur ce problème, ce composé étant le seul que nous ayons considéré.

I.2 - R = ϕ et tBu .

I.2.1 - Synthèse de l'isomère trans

Nous l'avons effectuée par aldolisation de l'acétone et de l'aldéhyde correspondant en milieu basique.

I.2.2 - Synthèse de l'isomère cis

Elle a été réalisée par irradiation ultraviolette du dérivé trans (lampe HPK 125 pour la benzalacétone, HANOVIA 450 W, équipée d'un filtre en Vycor, pour la diméthyl-5,5 hexène-3 one-2).

I.2.3 - Analyse spectroscopique

* RMN

Cétones α,β-éthyléniques trans.

Les protons éthyléniques donnent un spectre AB classique : J_{AB}= 16 Hz.

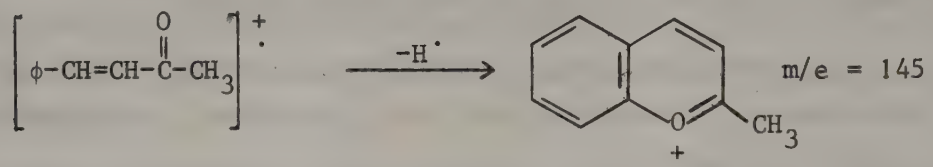
Cétones α,β-éthyléniques cis.

Les protons éthyléniques donnent un spectre AB : J_{AB} = 13 Hz .
Il faut cependant noter l'existence d'un blindage très net de ces protons ainsi que de ceux du méthyle en α du groupe carbonyle.

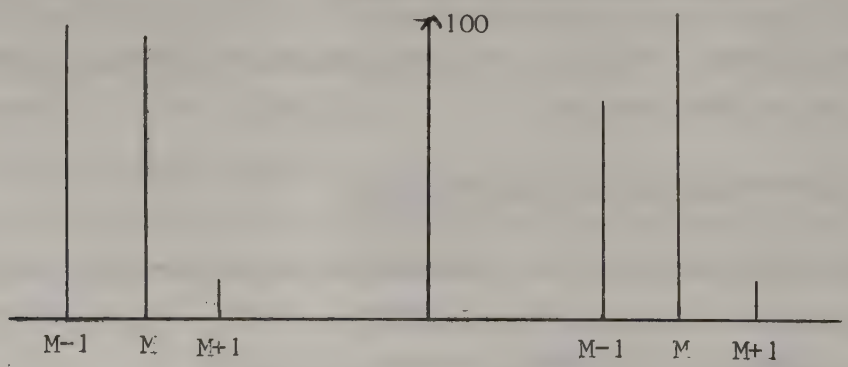
* Spectrométrie de masse

Nous n'avons pas observé de différences importantes entre les spectres des cis et trans diméthyl-5,5 hexène-3 ones-2.

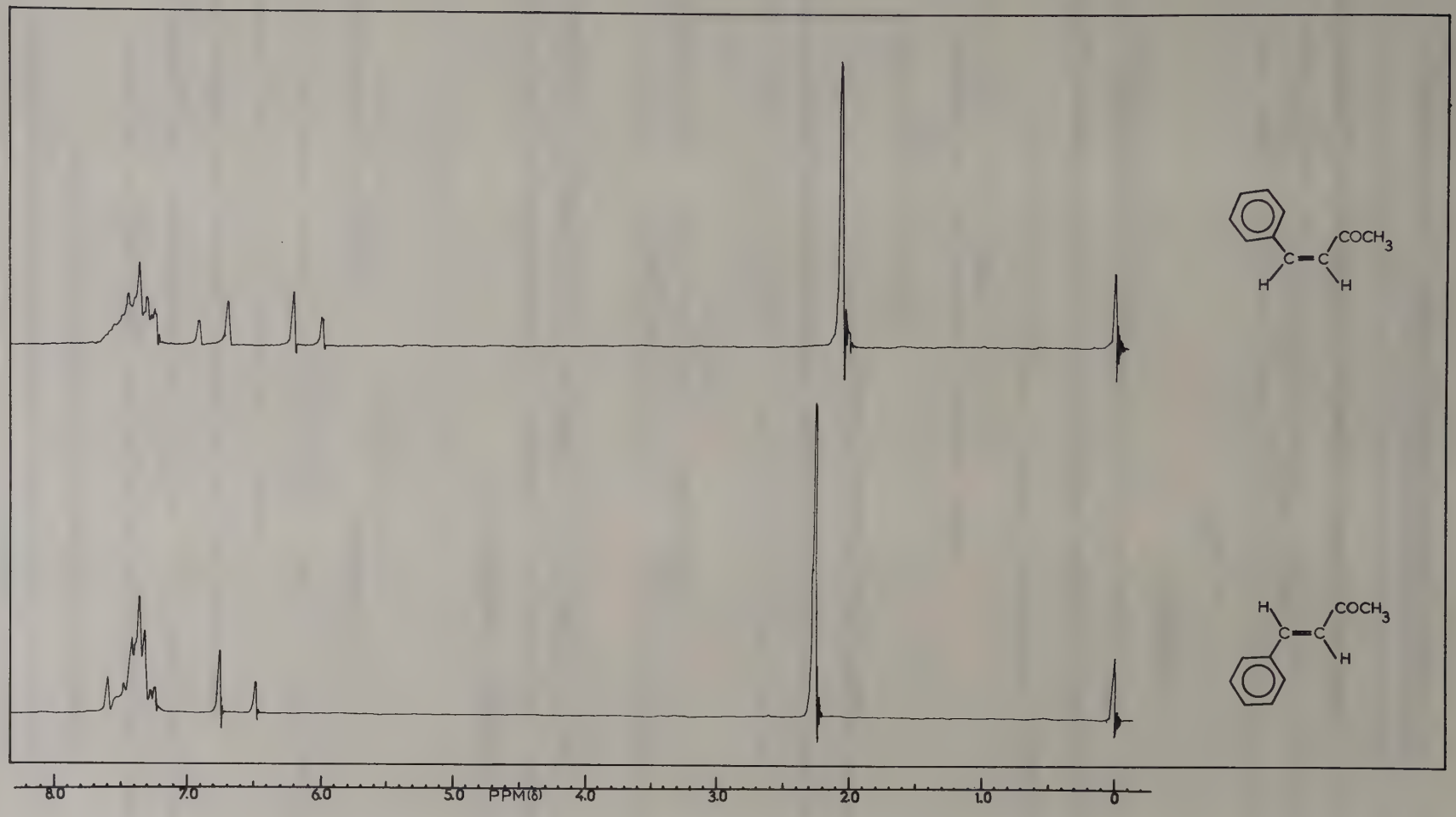
La différence entre les cis et trans benzalacétones vient surtout de l'abondance du pic M-1 . BOWIE et coll. ont étudié le cas de l'isomère trans (5b) :



L'atome d'hydrogène qui est scindé provient du noyau benzénique. La scission nécessite obligatoirement l'isomérisation du dérivé trans en cis sous l'impact électronique. Dans le dérivé cis qui possède une structure favorable, la perte doit être plus facile. C'est ce que nous avons observé. De plus, c'est une preuve supplémentaire que l'interprétation des auteurs(5b) est correcte.



cis ϕ-CH=CH-C(=O)-CH_3 trans


8.0
7.0
6.0
5.0
PPM(δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
COCH3
H
H
COCH3
H
H

II - LES CETONES α,β-ETHYLENIQUES DU TYPE : $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R'$

Nous nous sommes intéressés uniquement à l'isomère trans, avec

$R = CH_3-CH_2-$, $CH_3-(CH_2)_2-$, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-$

$R' = nC_4H_9$

II.1 - Synthèse

Ces cétones ont été préparées par l'intermédiaire d'une β-chlorovinylcétone, elle-même synthétisée avec un bon rendement d'après le schéma suivant :

$$HC\equiv CH + R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{AlCl_3} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-Cl$$

Deux voies s'ouvrent ensuite :

- action d'un organo-cadmien, selon le procédé décrit par MARTIN (6)

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-Cl \xrightarrow[2)\ \text{Hydrolyse}]{1)R'_2Cd} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R'$$

- action d'une solution aqueuse de diéthylamine conduisant à une aminocétone, sur laquelle on condense un organo-magnésien, selon le procédé décrit par CUVIGNY et NORMANT (7).

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-N\begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ CH_2-CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{R'MgX} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R'$$

Nous avons utilisé le premier procédé pour synthétiser la nonène-4 one-3 ($R=CH_3-CH_2$, $R' = nC_4H_9$) . Malheureusement, le mélange réactionnel était constitué, après hydrolyse, des deux isomères suivants :

- cétone α,β-éthylénique de configuration trans
- cétone β,γ-éthylénique de configuration non déterminée,

dans les mêmes proportions.

Le produit désiré a été isolé par CPG préparative.

Les deux autres termes ont été préparés selon le second procédé, avec des rendements très inférieurs à ceux annoncés par les auteurs. Leur pureté est très grande (la cétone β,γ-éthylénique ne constitue pas plus de 5% du mélange) ; leur configuration est trans. Ces produits ont été purifiés par CPG préparative.

II.2 - Analyse spectroscopique

* RMN .

Les protons éthyléniques donnent un spectre ABX_2 tout à fait comparable à celui décrit page 112.

* Spectrométrie de masse .

DJERASSI et collaborateurs(5a) ont analysé les spectres de certaines cétones insaturées du type considéré, mais aucun de nos trois exemples n'y figure. Nous avons choisi d'examiner plus particulièrement le cas de la décène-5 one-4 :

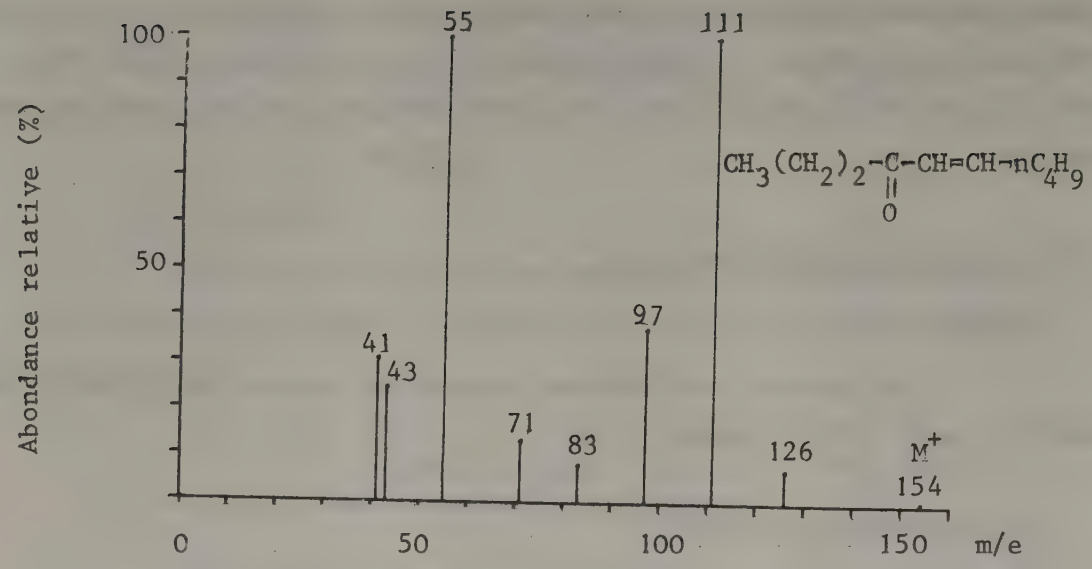
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Pic moléculaire à m/e = 154 .

- Les ions provenant de la scission en α du carbonyle sont facilement identifiables.

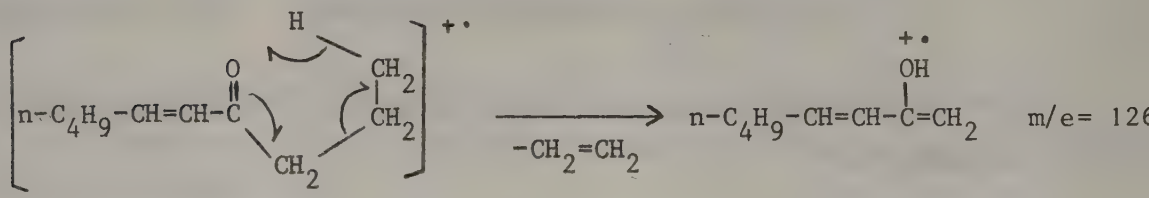
$n-C_4H_9-CH=CH-C\equiv O^+$ m/e = 111

$n-C_3H_7-C\equiv O^+$ m/e = 71

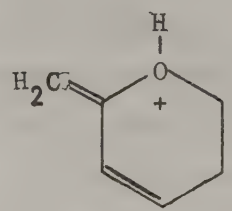
Les ions correspondant, au moins partiellement, à leur décarbonylation, respectivement à m/e = 83 et 43 sont peu intenses.



-Un réarrangement de MAC LAFFERTY est possible :

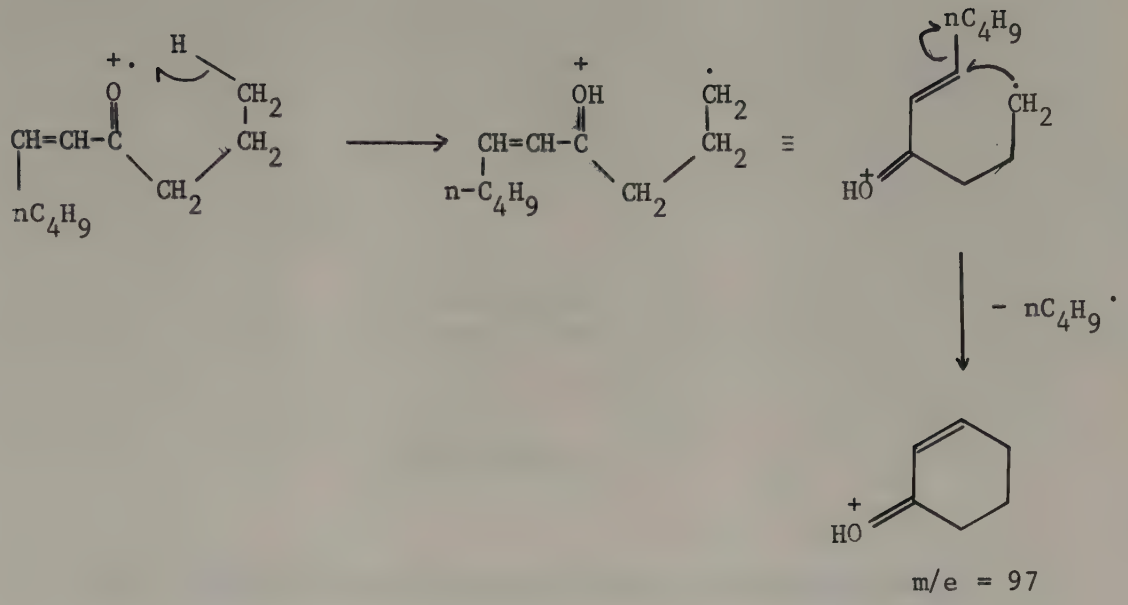


Cet ion perdrait ensuite un radical éthyle (présence d'un métastab pour donner un ion cyclique.

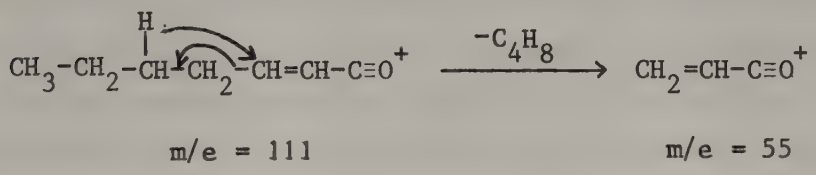


m/e = 97

- La perte du groupe butyle, bien qu'elle ne soit pas favorable, con également à l'ion m/e = 97 (présence d'un métastable). On peut l'interpréter le mécanisme suivant :



- Un ion de grande intensité est situé à m/e = 55 . La présence d'un métastable montre clairement qu'il est issu de m/e = 111. Il contient un atome d'oxygène et correspond en majeure partie à la formule $C_3H_3O^+$. Il provient donc de la perte d'une molécule de butène. On peut penser à une migration d'un atome d'hydrogène du groupe butyle, par exemple :



CHAPITRE II

DICETONES-1,3

Nous n'avons préparé que des alkyl-3 pentanediones-2,4.

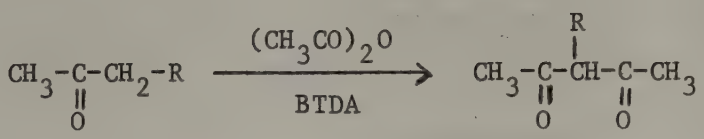
I - SYNTHESES

Les synthèses classiques consistent à traiter le sel de sodium de l'acétylacétone par un iodure d'alkyle, soit dans un solvant (polaire ou non), soit à l'autoclave (150-250°). C'est ainsi que LAWESSON et collaborateurs (8) décrivent un certain nombre de ces dérivés avec des substituants éthyle, isopropyle, allyle, n-butyle, isopentyle et benzyle (solvant : dioxanne). Nous avons cherché à obtenir le dérivé possédant le groupe n-pentyle selon le même procédé : nous avons totalement échoué, alors que la n-butyl-3 pentanedione-2,4 se forme avec un rendement de l'ordre de 70%. Nous en avons cependant isolé une très faible quantité (rendement $\sim$ 1%) en chauffant l'acétylacétonate de sodium à 190° en présence d'iodure de n-pentyle selon la méthode d'ADKINS et collaborateurs (9). En opérant dans un solvant polaire (DMF) la n-pentyl-3 pentanedione-2,4 est obtenue uniquement en prenant le bromure de n-pentyle et non plus l'iodure (Rdt : 55%) (10) . La CPG permet de mettre en évidence une attaque de faible importance sur le groupe méthyle.

Nous avons préparé la plupart des dicétones-1,3 par une méthode mise au point assez récemment par HAUSER et collaborateurs (11). Elle consiste à partir :

- d'une méthylcétone possédant un méthylène en α,
- d'anhydride acétique,
- d'un catalyseur, BF_3-2 CH_3CO_2H (BTDA),
- d'acide para-toluène sulfonique (éventuellement).

L'attaque ne s'effectue pratiquement que sur le méthylène. Les rendements sont toujours supérieurs à ceux obtenus avec d'autres catalyseurs (bases ou BF_3 gazeux).



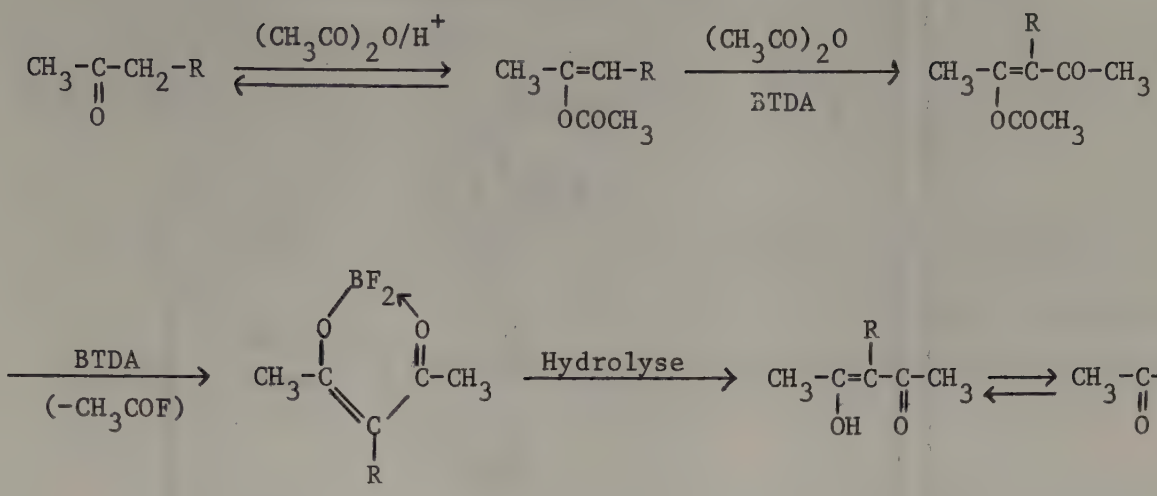
R	Rdt %
nC_4H_9	74
nC_5H_{11}	68
nC_7H_{15}	53
CH_2-ϕ	60
CH_2-tBu	70*

Les auteurs décrivent le mécanisme suivant :

La cétone est d'abord transformée en son acétate d'énol par réaction de l'anhydride acétique en présence d'un proton acide (réaction équilibrée). L'acétate d'énol le plus stable — habituellement l'isomère le plus fortement substitué — se forme. Son acétylation catalytique conduit à l'acétate d'énol d'une β-dicétone qui, en présence de BTDA, donne du fluorure d'acétyle et le complexe borotrifluoré de la β-dicétone. L'hydrolyse libère la β-dicétone.

---

* estimé d'après l'analyse par CPG.



II - ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

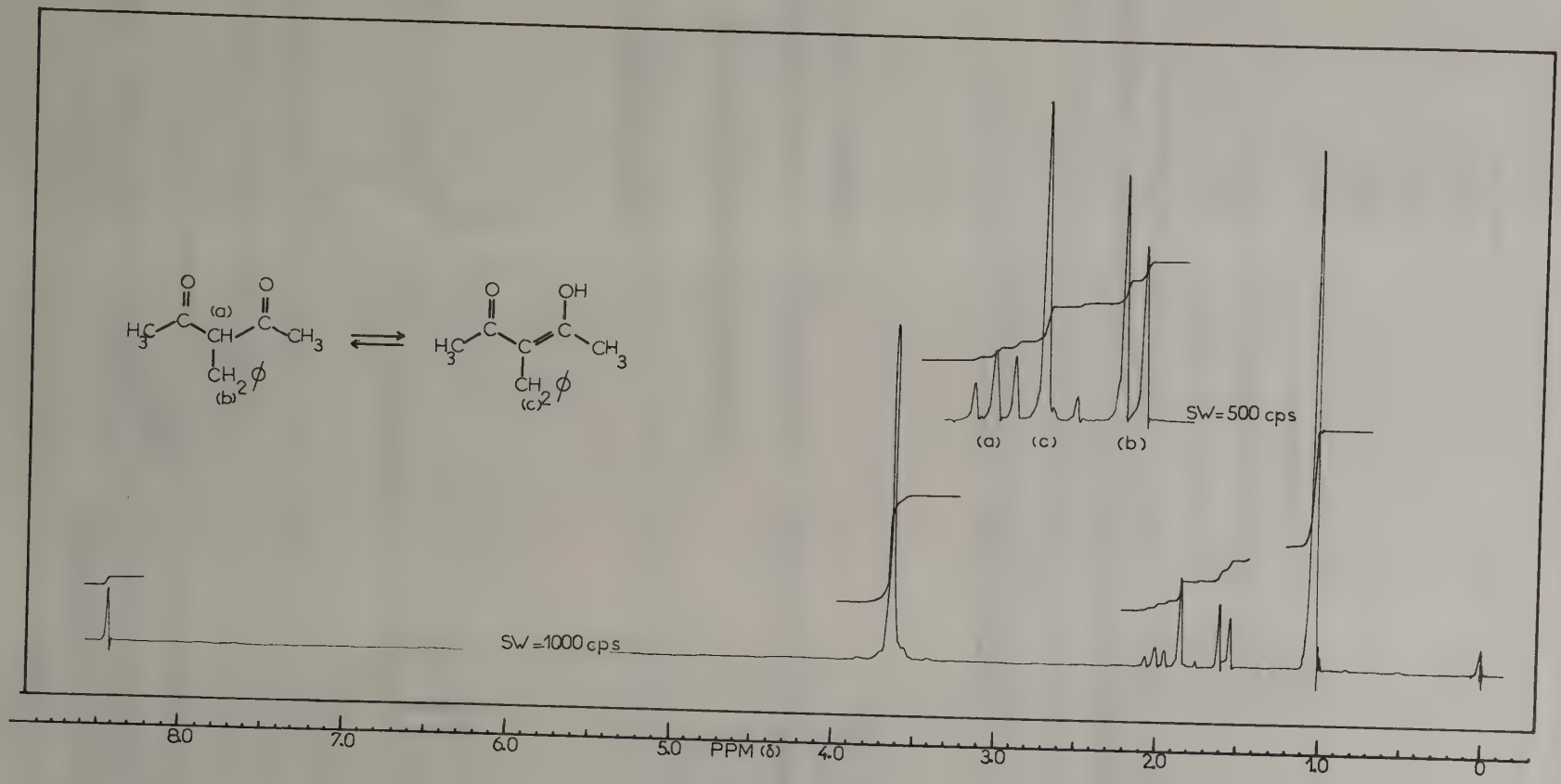
II.1 - Résonance Magnétique Nucléaire

La spectrométrie de RMN permet de déterminer les proportions des différentes formes tautomères.

Dans CCl_4, à température ordinaire, nous avons obtenu les résultats suivants :

R	énol %
nC_4H_9	30
nC_5H_{11}	44
nC_7H_{15}	16
$CH_2-\phi$	45
CH_2-tBu	Traces

Nous donnons le spectre de la benzyl-3 pentanedione-2,4 à titre d'exemple caractéristique.


(a)
(b)
(c)
SW=1000 cps
SW=500 cps
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

Nous rappellerons que l'acétylacétone contient environ 80 % de forme énolique.

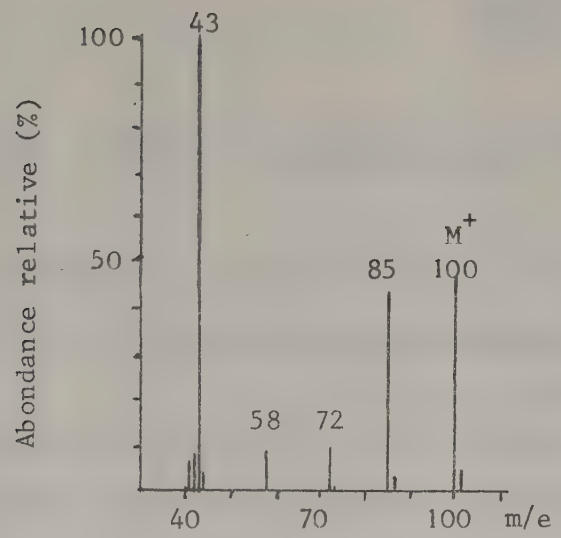
Nous ne discuterons pas nos résultats car :

- l'équilibre est long à s'établir,
- les conditions de l'analyse influent fortement sur la composition du mélange, en particulier la qualité du solvant (Cf. (12)) ; or, il n'est pas certain que les paramètres n'aient pas varié, l'enregistrement des différents spectres n'ayant pas été effectué en même temps.

II.2 - Spectrométrie de masse

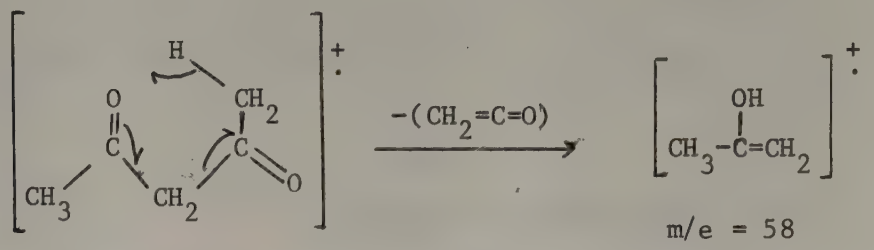
Le comportement de certaines dicétones-1,3 sous l'impact électroniqu a été étudié par différents auteurs (13a)(13b).

II.2.1 - Acétylacétone $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

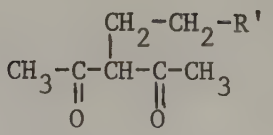


On observe les fragmentations suivantes :

- scission en α du carbonyle : pics à m/e = 85 et 43
- le pic à 72 correspond à la perte d'oxyde de carbone à partir de l'ion moléculaire ; ce processus nécessite la migration d'un groupe méthyle.
- le pic à 58 est dû à une transposition de Mc Lafferty (perte de cétène).

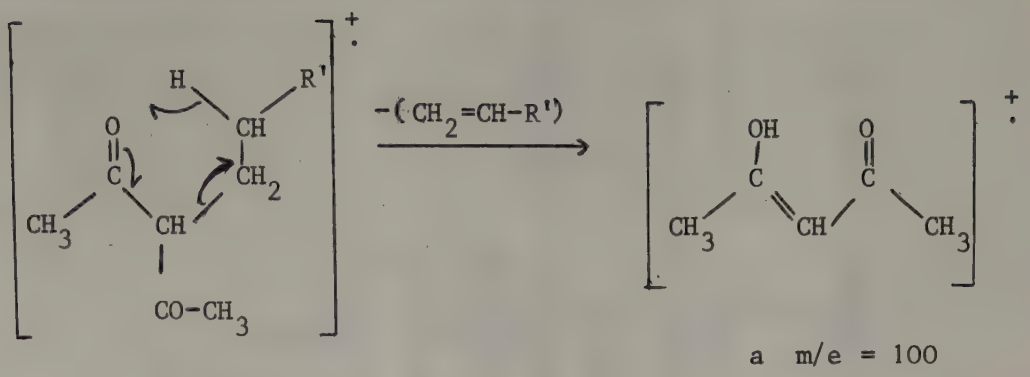


Remarque : on pourrait également penser à un transfert à 4 centres à partir de l'énol.

II.2.2 - Alkyl-3 pentanediones-2,4 du type 

- On observe des pics de faible abondance correspondant à :
  - . la perte d'un groupe méthyle, $(M-CH_3)^+$
  - . la perte d'eau, $(M-H_2O)^+$
  - . la perte cumulée d'eau et d'un groupe méthyle, $(M-H_2O-CH_3)^+$
- On observe également des ions CH_3CO^+ abondants (m/e = 43) conjointement à $(M-43)^+$.
- Les deux principales fragmentations sont dues aux deux transpositions de Mc Lafferty possibles.

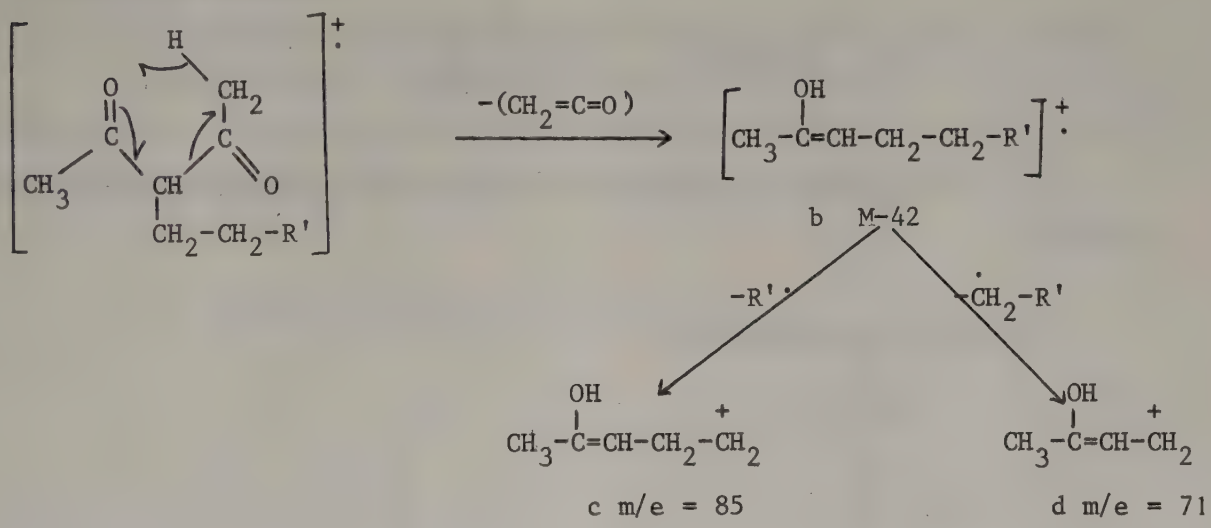
Premier réarrangement :



a m/e = 100

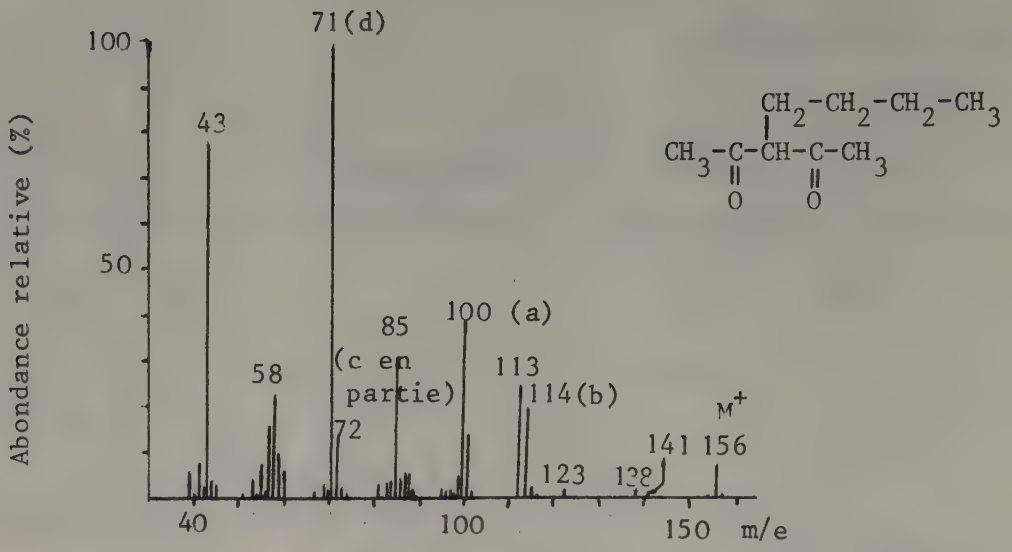
On obtient l'énol de l'acétylacétone et par conséquent on observe les coupures m/e = 85, 72, 58 et 43 (Cf.II.2.1).

Second réarrangement :



c m/e = 85 d m/e = 71

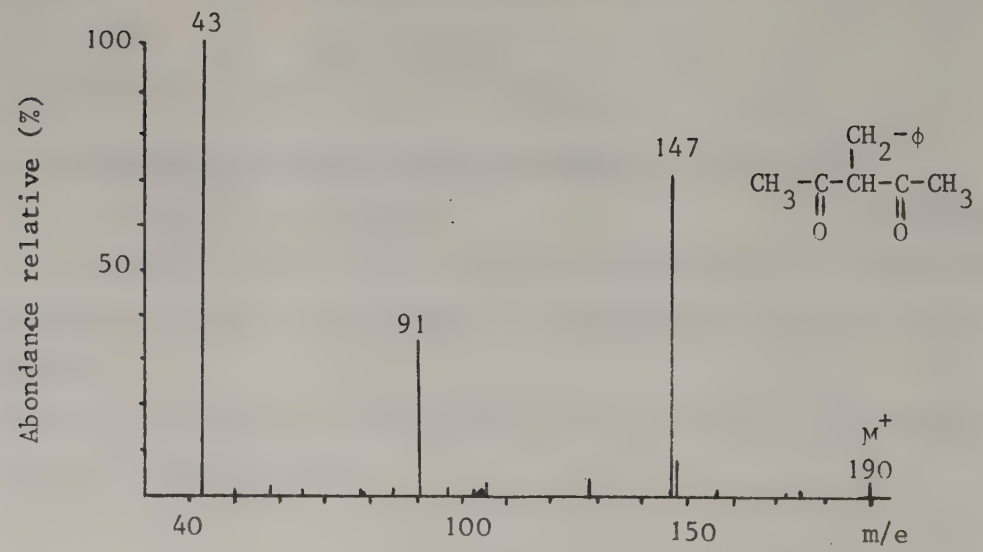
Nous donnons le spectre de la n-butyl-3 pentanedione-2,4 à titre d'exemple.



II.2.3 - Autres cas $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{R}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$, R=$CH_2-\phi$, CH_2-tBu

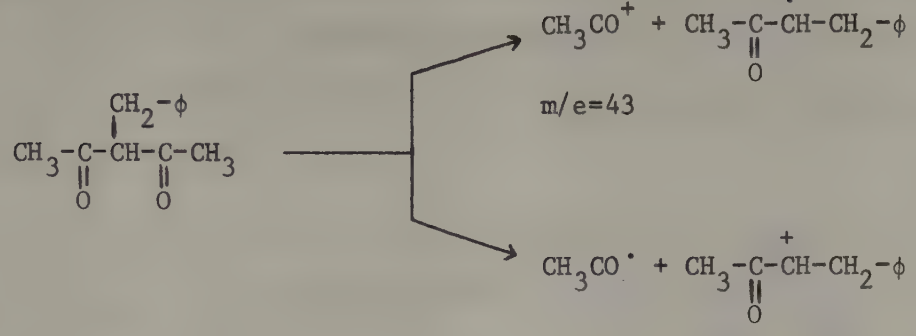
Les spectres de masse de ces deux produits n'ont pas encore été décrits.

- Benzyl-3 pentanedione-2,4



Il convient de noter :

- l'importance d'une coupure en α conduisant aux deux ions susceptibles de se former :



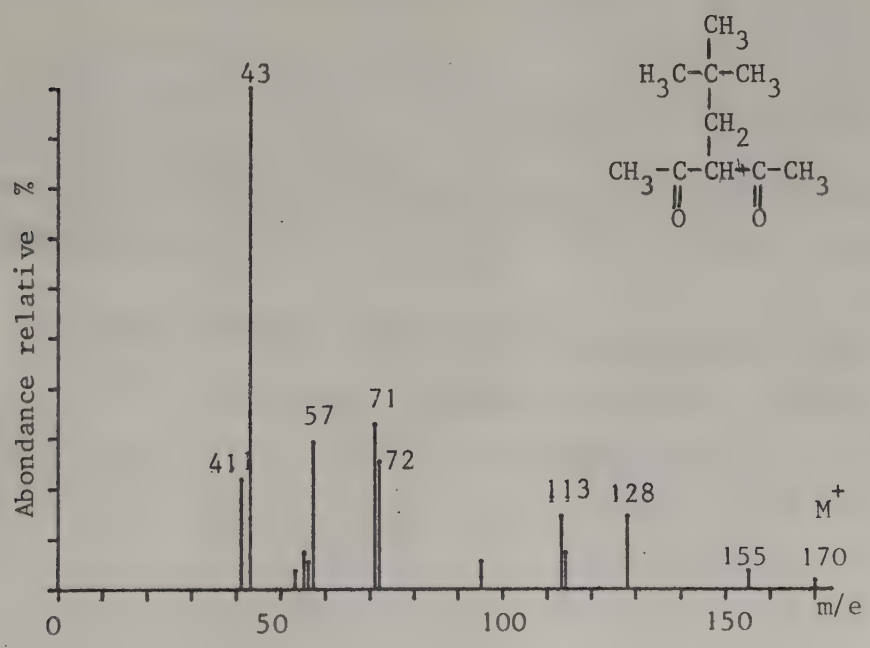
(présence d'un ion métastable).

- la présence de l'ion tropylium m/e=91 (attendue du fait de l'existence du groupe benzylique).

- la faible importance des autres scissions ($M-CH_3$, $M-H_2O$, $M-CH_3-H_2O$).

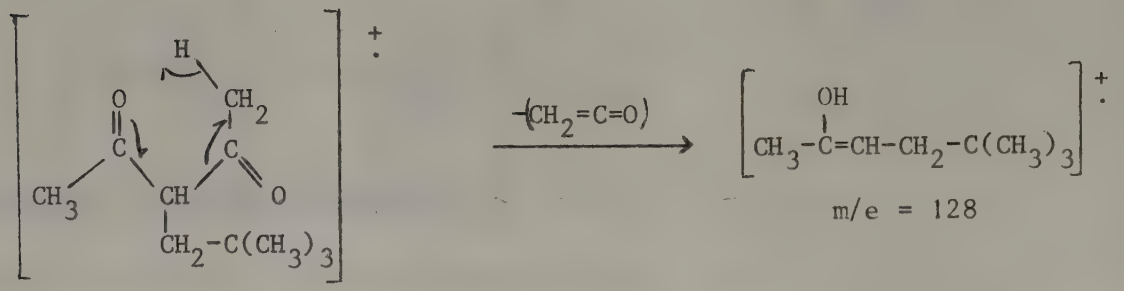
- l'absence de la transposition de Mac Lafferty, le pic m/e=148 devant correspondre, intégralement en première approximation, au pic isotopique. Nous n'en avons cependant pas étudié la composition par haute résolution.

- Néopentyl-3 pentanedione-2,4

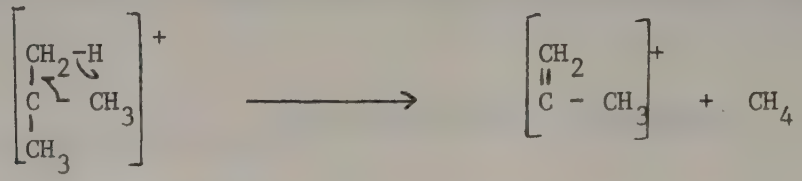


Il convient de noter :

- l'importance d'une coupure en α conduisant uniquement à l'ion acétyle (m/e = 43) et à l'ion de masse 155 (perte d'un méthyle).
- une seule transposition de Mac Lafferty possible :



- La présence du pic à 57 : elle est due au groupe tertiobutyle. Cette attribution est confirmée par le pic m/e = 41 correspondant à la perte de méthane à partir de l'ion tertiobutyle (métastable).



- Les autres pics importants :

Nous n'avons pas déterminé la structure des fragments correspondants aux autres pics importants. Cependant, à l'aide des pics métastables, nous savons que :

- m/e = 113 provient de m/e = 155
- m/e = 71 provient essentiellement de m/e = 113
- m/e = 72 provient de m/e = 128.

DICETONES-1,4

Les composés dicarbonylés-1,4 sont des intermédiaires intéressants. Ils permettent de nombreuses synthèses d'hétérocycles comme les furannes, thiophènes, pyrroles et aussi celles de cyclopentènones susceptibles de donner accès à des produits naturels (la jasmone par exemple).

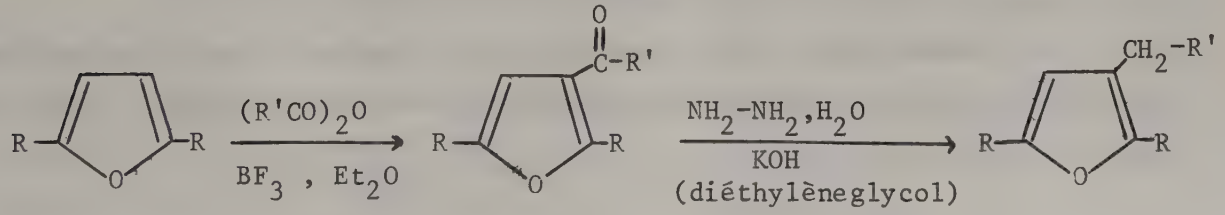
I - SYNTHESES

Les méthodes de préparation sont nombreuses mais souvent difficiles. Les plus récentes (14 à 18) nécessitent souvent des intermédiaires complexes. Nous avons cherché à préparer quelques dicétones-1,4 par hydrolyse acide des furannes en suivant la méthode décrite par SCHALBAR (19).

I.1 - Synthèse des furannes alkylés en 2,3,5

Le noyau furannique, ne pouvant être alcoylé directement, est par contre acylé facilement à l'aide d'un anhydride d'acide en présence d'un acide de Lewis, par exemple l'éthérate de trifluorure de bore. La cétone conjuguée est ensuite réduite par la méthode de Wolff-Kischner avec modification de Huang-Minlon.

Le schéma général est le suivant :

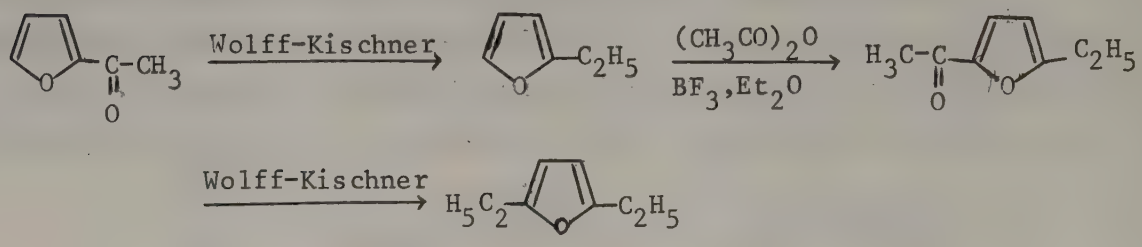


Nous avons synthétisé les dérivés suivants :

R	R'	Rdt (calculé à partir du furanne de départ).
CH_3 *	C_2H_5	∿ 60 %
CH_3	C_3H_7	∿ 60 %
CH_3	C_6H_{13}	∿ 63 %
C_2H_5 **	C_3H_7	∿ 40 %

* Le diméthyl-2,5 furanne a été préparé par déshydratation de 1'acétonylacétone en présence de $ZnCl_2$ anhydre (Rdt ∿ 35%).

** Le diméthyl-2,5 furanne a été préparé à partir de l'acétyl-2 furanne selon le schéma suivant (Rdt global ∿ 40%) :

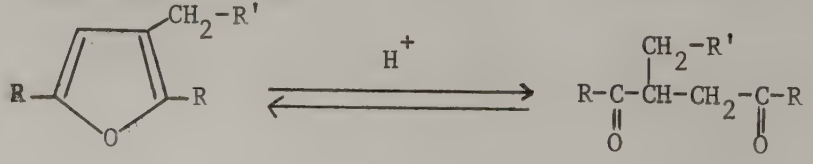


Remarque :

Nous avons toujours obtenu un mélange de 3 isomères (proportions approximatives 80/15/5), le produit attendu étant majoritaire.

I.2 - Hydrolyse des furannes alkylés en 2,3,5

Nous avons tenté l'hydrolyse des furannes selon le procédé décrit dans (19), en présence d'une faible quantité d'acide sulfurique, l'acide acétique servant de solvant.



Si les furannes dialcoylés en 2,5 sont intégralement hydrolysés, les furannes trialcoylés en 2,3,5 ne le sont que partiellement : l'existence d'un équilibre furanne $\rightleftharpoons$ dicétone-1,4 a été démontrée (19).

Dans des conditions opératoires semblables, nous avons pu obtenir l'ouverture du diméthyl-2,5 propyl-3 furanne ; le produit a même pu être distillé. Le diméthyl-2,5 butyl-3 furanne s'est très faiblement ouvert ; la dicétone a cependant pu être isolée par chromatographie sur alumine. Par contre, il ne nous a pas été possible d'obtenir les dicétones correspondant aux diméthyl-2,5 hexyl-3 et diéthyl-2,5 propyl-3 furannes, même en augmentant la quantité d'acide sulfurique.

Nous n'avons pu synthétiser les furannes suivants par voie directe : ($R=CH_3$, $R'=tBu$; $R=CH_3$, $R'=\phi$).

Nous n'avons pas cherché à préparer les autres dicétones-1,4 obtenues lors des additions radicalaires.

Il ressort de ce travail que les furannes trialcoylés ne conduisent que difficilement ou pas du tout aux dicétones-1,4 alkylées sur un carbone situé entre les deux groupes carbonyles.

Remarque :

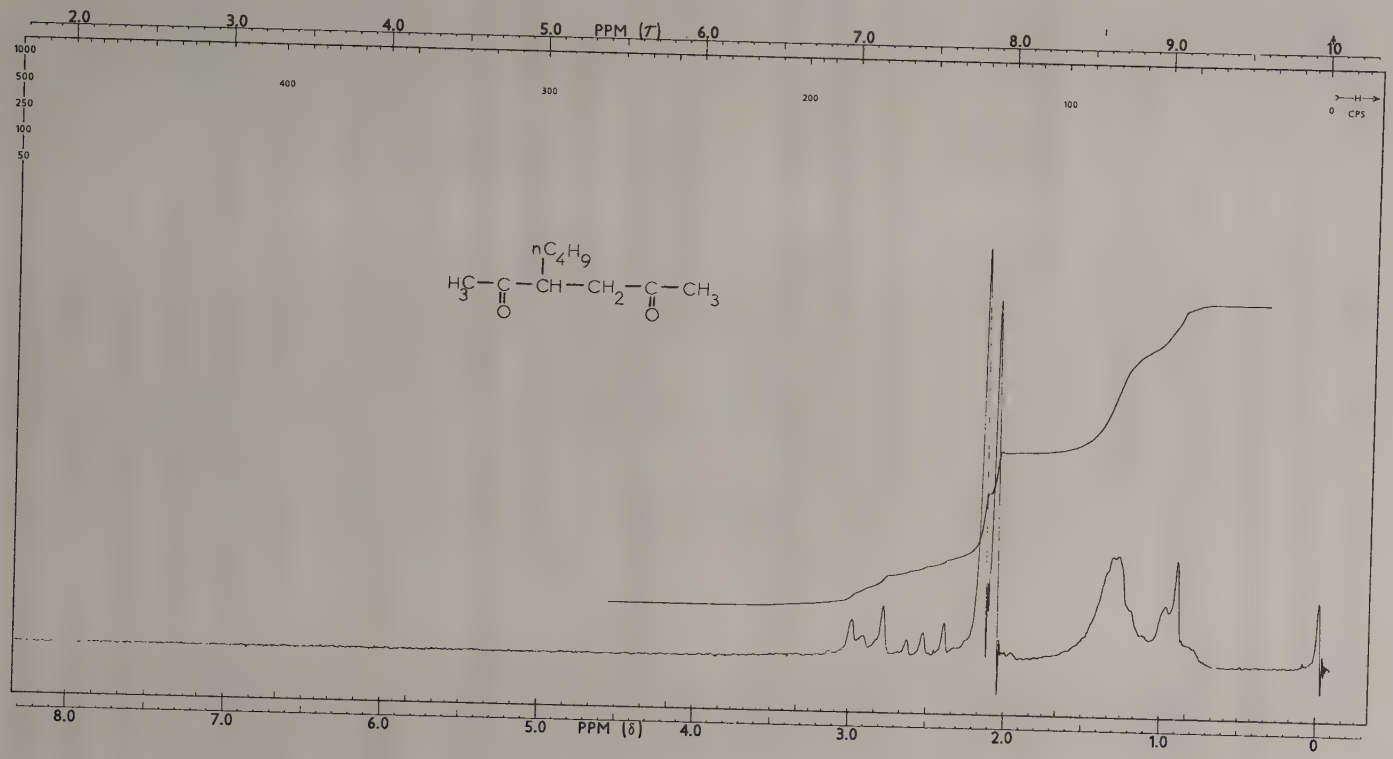
Des dicétones-1,4 provenant des additions radicalaires ont pu être aisément cyclisées en furannes trialcoylés correspondants en présence d'acide polyphosphorique. Les produits ont été purifiés par chromatographie sur silice.

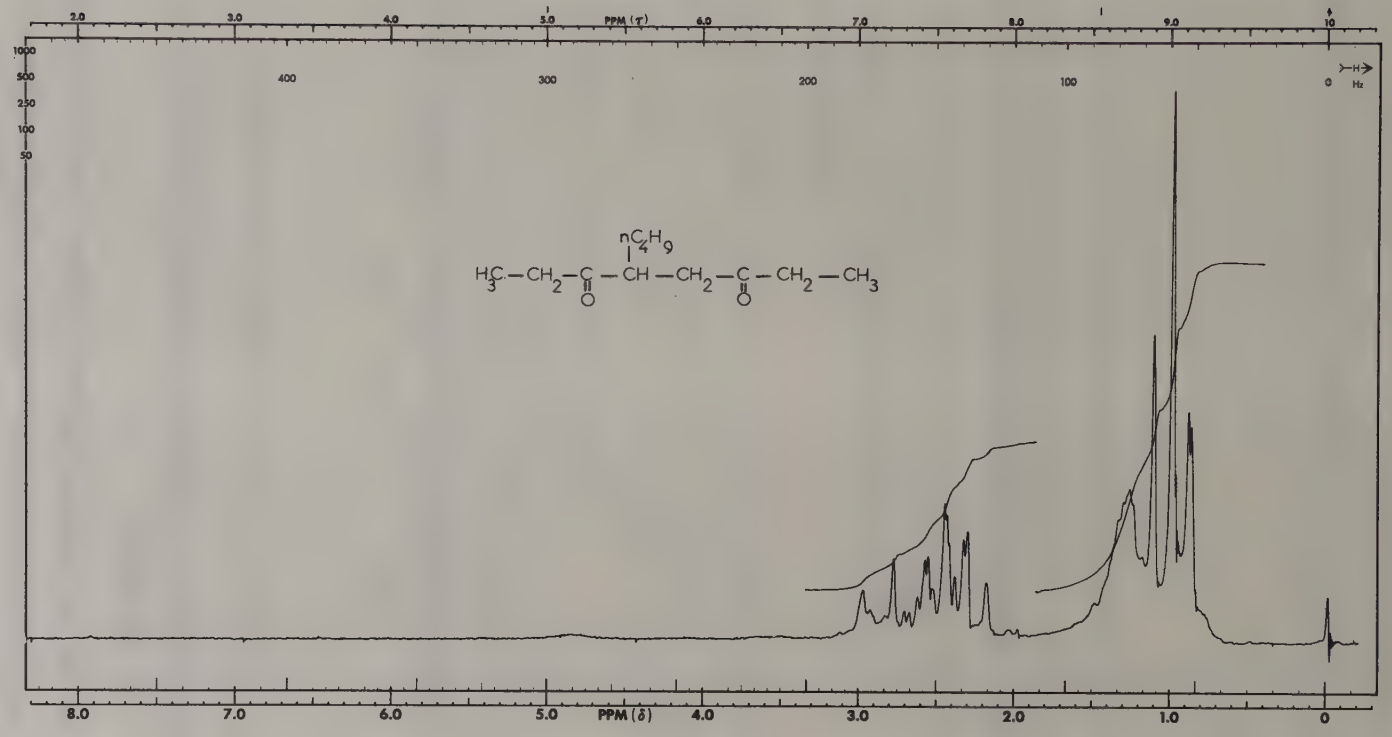
II - ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

II.1 - Résonance Magnétique Nucléaire

Les protons des méthyles adjacents à la fonction carbonyle ont le déplacement chimique attendu : 1,9 à 2,2 ppm. Il en est de même pour les protons des méthylènes adjacents à un groupement carbonyle : 2,3 à 2,4 ppm. Les protons des deux méthylènes compris entre les deux fonctions carbonyles sont un peu plus déplacés : 2,5 à 4 ppm.

A titre d'exemples caractéristiques, nous donnons les spectres de la n-butyl-4 octanedione-3,6 et de la n-butyl-3 hexanedione-2,5.

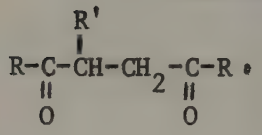

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
CPS
nC4H9
H3C—C—CH—CH2—C—CH3
O
O
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
nC4H9
H3C—CH2—C—CH—CH2—C—CH2—CH3
O
O
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

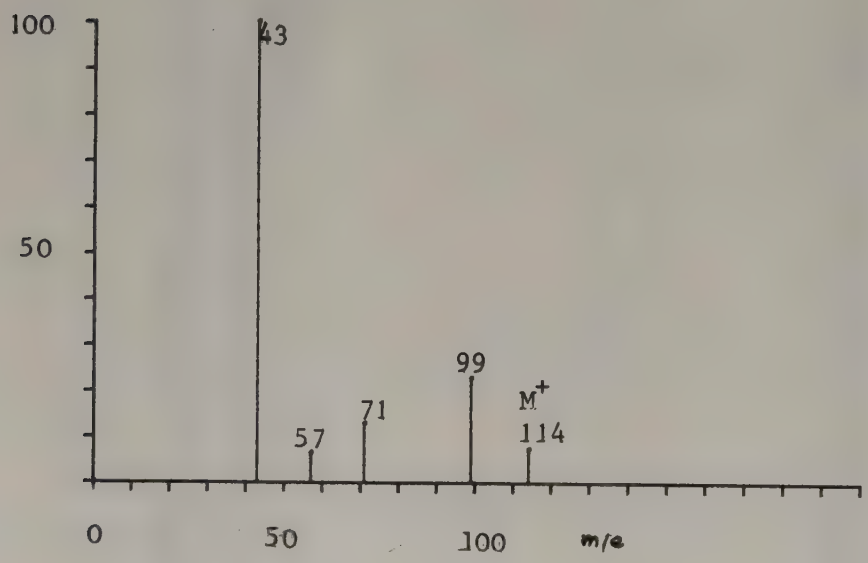
II.2- Spectrométrie de masse

La bibliographie ne comporte aucune analyse systématique du comportement des dicétones-1,4 sous l'impact électronique. Quelques exemples seulement ont été décrits (20).

Nous essaierons d'interpréter les spectres de composés du type



II.2.1 - Cas de l'acétonylacétone : R = CH_3 , R' = H



Les différents pics sont aisément attribuables à la :

- scission en α du carbonyle conduisant aux pics m/e = 43 ($CH_3-C\equiv O^+$), 99 $(M-CH_3)^+$, 71 $(M-CH_3CO)^+$.
- scission de la liaison carbone-carbone des deux méthylènes compris entre les deux groupes carbonyles : $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2^+$, m/e = 57 .

Cette fragmentation ne semble pas être très favorable, l'ion ayant une faible abondance (∿ 6%).

II.2.2 - Cas des dicétones-1,4 de la forme (I) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{R'}{CH}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Nous comparerons les spectres des produits suivants :

(Ia) $R' = nC_3H_7$

(Ib) $R' = nC_4H_9$

(Ic) $R' = nC_6H_{13}$

(Id) $R' = tC_4H_9$

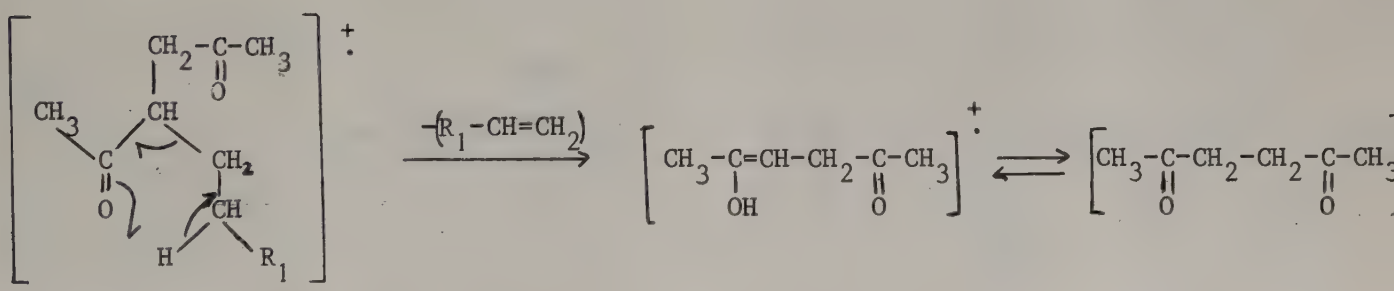
Nous n'avons pas effectué de mesures par haute résolution. Nous pensons toutefois que l'attribution des principaux pics est correcte, mais nous ne pouvons pas donner un détail très précis des fragmentations.

Dans tous les spectres, il est possible de remarquer que :

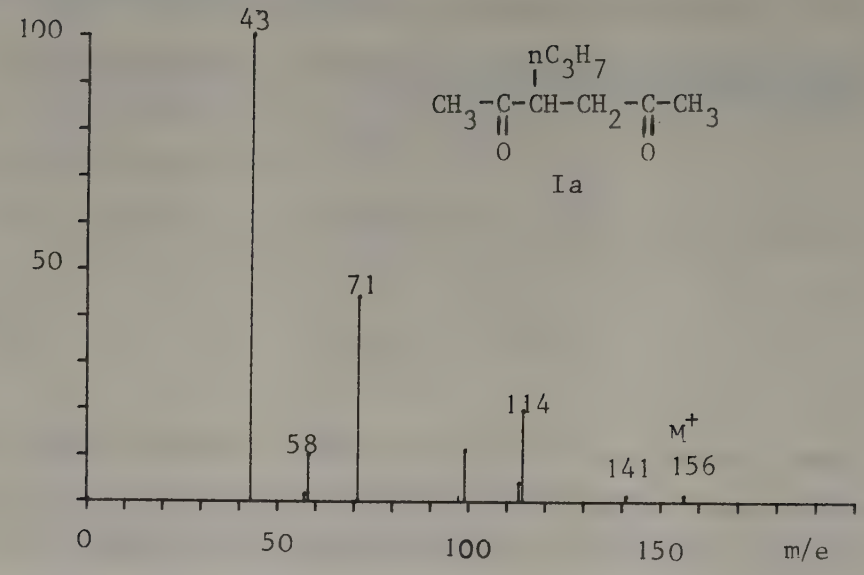
- le pic moléculaire M^+ a une faible intensité.
- un groupe méthyle est labile.

Dans tous les cas on observe un ion de faible intensité à $(M-15)^+$.

- le pic de base est situé à m/e = 43 . Il contient certainement l'ion $CH_3-C\equiv O^+$ (scission en α du groupe carbonyle) et un ion provenant de la fragmentation de la chaîne alkyle ($C_3H_7^+$) .
- l'ion m/e = 114 existe dans tous les cas. Il est donc indépendant de la taille du groupe R'. Nous pensons qu'il est dû à un réarrangement de Mac Lafferty conduisant à l'énol de l'acétonylacétone.

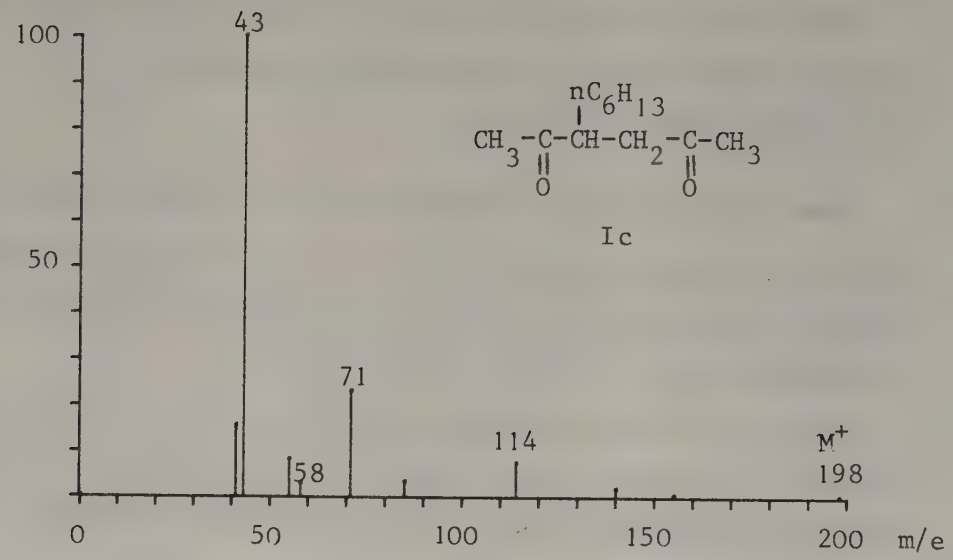


La présence, en général, des ions m/e = 43, 57, 71, 99, 114 correspondant, au moins en partie, à la fragmentation de l'acétonylacétone, nous permet de suggérer que, sous l'impact électronique, l'énol se transforme en dicétone.


100
50
43
71
58
114
141
156
M+
0
50
100
150
m/e

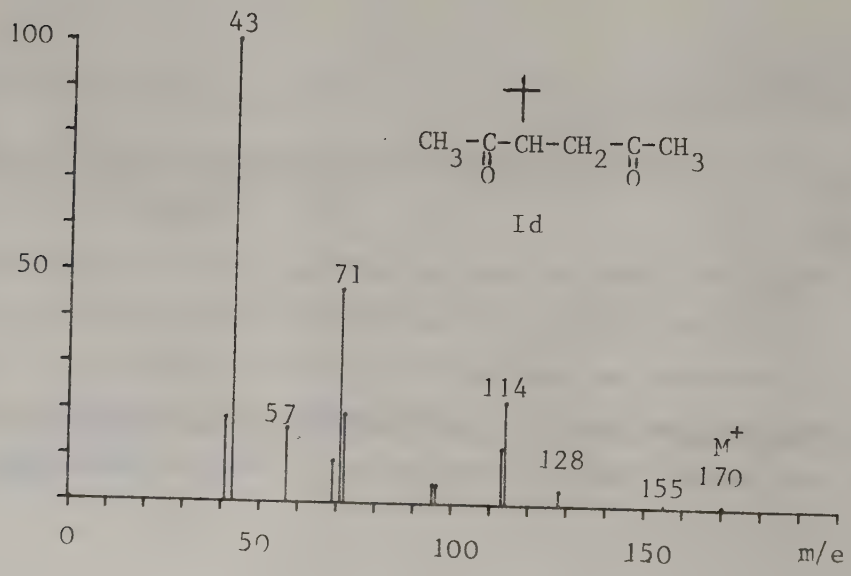
nC3H7
CH3-C-CH-CH2-C-CH3
O
O

Ia


100
50
43
71
58
114
198
M+
0
50
100
150
200
m/e

nC6H13
CH3-C-CH-CH2-C-CH3
O
O

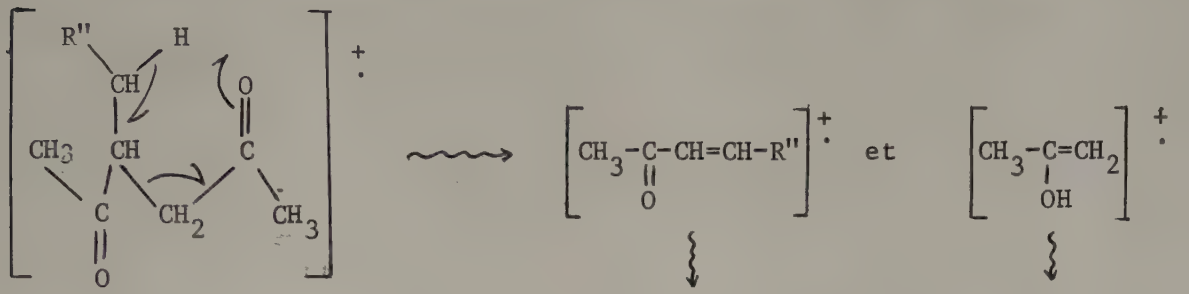
Ic


100
50
43
71
57
114
128
155
170
M+
0
50
100
150
m/e

CH3-C-CH-CH2-C-CH3
O
O

Id

- l'ion de masse m/e = 58, attribuable à de l'acétone, est toujours présent en plus ou moins forte abondance, sauf dans le cas de Id. De plus, il est possible d'observer l'existence des ions $(M - 58)^+$. Nous supposons qu'une telle fragmentation est due à un second réarrangement de Mac Lafferty dépendant cette fois de la chaîne alkyle. (Un tel processus est exclu dans le cas de Id).



Ia R"= C_2H_5 m/e = 98 m/e = 58

Ib R"= C_3H_7 m/e = 112 m/e = 58

Ic R"= C_5H_{11} m/e = 140 m/e = 58

- Plus la taille de la chaîne alkyle R' augmente, plus les pics de très faible intensité sont nombreux. Cela est certainement dû à une fragmentation de R'.

Remarque :

Les spectres de dicétones-1,4 de la forme $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH(nC_4H_9)-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$, avec R= C_2H_5 , nC_3H_7 , permettent d'aboutir à des conclusions semblables.

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'addition radicalaire (ultraviolets, peroxydes) d'aldéhydes à divers carbures acétyléniques vrais.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la nature des produits formés. Dans le cas des aldéhydes linéaires — acétaldéhyde, propanal, butanal — nous avons obtenu en général une fraction de diaddition composée essentiellement d'une dicétone-1,4,parfois de traces d'une dicétone-1,3 (la proportion de celle-ci ne devient appréciable qu'avec le phénylacétylène). Selon les conditions expérimentales, nous pouvons aussi obtenir une fraction de monoaddition, principalement composée d'une cétone α,β-éthylénique. Nous avons montré que cette dernière est l'intermédiaire conduisant aux produits de diaddition. Dans le cas d'un aldéhyde α-ramifié — isobutanal — nous n'avons isolé qu'un aldéhyde β,γ-éthylénique (monoaddition).

Nous en avons conclu que l'aldéhyde peut, dans les conditions que nous avons choisies, perdre soit l'hydrogène aldéhydique, soit un hydrogène placé sur le carbone en α de la fonction carbonyle. La différence entre les proportions des dicétones-1,3 et 1,4 s'explique par la différence de stabilité des radicaux intermédiaires.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés, dans le cas de l'addition photoinitiée de l'acétaldéhyde, aux radicaux vinyliques intermédiaires qui conduisent à la fraction de monoaddition. Malgré de très nombreuses difficultés expérimentales, nous avons pu montrer qu'il se forme initialement un mélange de cétones insaturées de stéréochimie cis et trans dans des proportions variables selon le dérivé acétylénique de départ : 25/75 pour le pentyne-1 et l'hexyne-1, 5/95 pour le tertiobutylacétylène et 47/53 pour le phénylacétylène.

Nous en avons déduit, à la lumière des travaux antérieurs effectués dans des domaines comparables, que les radicaux α-alkyl β-acétylvinyles sont courbes et que leur vitesse d'inversion est supérieure à leur vitesse de transfert ; nous avons également calculé les valeurs des différences d'enthalpies

libres entre les deux états de transition conduisant aux deux cétones isomères (0,7 kcal.mole^{-1} pour le pentyne-1 et l'hexyne-1, 1,8 kcal.mole^{-1} pour le tertiobutylacétylène).

La détermination de la structure du radical α-phényl β-acétyl-vinyle n'a pu être achevée dans le cadre de ce travail.

Afin de parfaire l'identification des produits des réactions, nous avons essayé d'en réaliser la synthèse par d'autres voies. Nous avons ainsi préparé diverses séries de composés : cétones α,β-éthyléniques de stéréochimie cis et trans, dicétones-1,3 et dicétones-1,4.

Nous avons proposé, en particulier, des interprétations originales des spectres de masse des cétones α,β-éthyléniques de stéréochimie cis et de ceux des dicétones-1,4.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette dernière partie nous citerons très rapidement les méthodes physico-chimiques que nous avons employées. Nous décrirons ensuite nos techniques réactionnelles avant de rassembler quelques résultats analytiques de nos différents produits (nous ne reprendrons pas les données exposées dans la troisième partie).

I - METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

I.1 - Les indices de réfraction ont été mesurés au réfractomètre d'ABBE CARL ZEISS. Ils sont donnés à 20°C.

I.2 - Infrarouge .

Les spectres de routine ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 157 (4000-625 cm^{-1}) équipé d'un prisme de chlorure de sodium.

I.3 - Résonance Magnétique Nucléaire.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN A-60A fonctionnant sur 60 MHz. Les déplacements chimiques exprimés en δ (ppm) sont mesurés par rapport au TMS pris comme référence interne (δ=0). Dans tous les cas, les déplacements chimiques sont mesurés directement après vérification de la linéarité du balayage du champ. Dans le cas de massifs, nous indiquons le centre.

I.4 - Spectrométrie de masse.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil AEI type MS 12 fonctionnant à 70 ev. Pour une étude un peu plus précise (pics métastables, haute résolution) un appareil AEI type MS 9 a été employé.

I.5 - Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .

L'appareil utilisé est du type AEROGRAPH 1200 à ionisation de flamme. Nous avons choisi deux types de colonnes :

- colonne polaire : phase stationnaire : Carbowax 20 M
  taux d'imprégnation : 5 %
  longueur : 4 m
  support : Varaport 30 80/100

- colonne non polaire : phase stationnaire : SE 52
  taux d'imprégnation : 10%
  longueur : 2 m
  support : Chromosorb WAW 80/100

Les dosages des mélanges ont été effectués sur les produits identifiés, le plus souvent par détermination directe de la surface des pics. Dans certains cas où cela était possible, le coefficient de réponse de chaque constituant a été mesuré par rapport à l'un d'entre eux par encadrement à l'aide de mélanges étalons de composition voisine.

Nous avons toujours fait appel à un système de couplage masse-chromatographie qui nous a souvent permis de déterminer la structure de nos composés dans le mélange réactionnel.

I.6 - Chromatographie en phase gazeuse préparative

Nous avons très largement utilisé ce mode de purification de nos mélanges réactionnels. Nous avons pratiquement toujours obtenu de faibles quantités de produits de pureté supérieure à 90% . L'appareil (AUTOPREP A-700) était équipé d'une colonne en aluminium de 4 m imprégnée de Carbowax 20 M sur Chromosorb W 60/80 (taux d'imprégnation : 30%), l'hydrogène servant de gaz vecteur (pression d'entrée la plus courante : 2 kg/cm^2).

I.7 - Chromatographie d'adsorption liquide-solide.

Certaines séparations ont été effectuées sur alumine neutre PROLABO calibrée entre les modules AFNOR 18-23 désactivée à 6% d'eau ou sur acide silicilique MALLINCKRODT (100 mesh). On élue ensuite par des solvants ou des mélanges

de solvants de plus en plus polaires. Des fractions de 5 ou 10 cm^3 sont séparées à l'aide d'un collecteur de fractions universel PLEUGER.

II - MATIERES PREMIERES

II.1 - Aldéhydes

Ils sont tous commerciaux ; ils sont distillés sous azote avant usage.

II.2 - Carbures acétyléniques

Les produits commerciaux (pentyne-1, hexyne-1, octyne-1, phénylacétylène sont employés sans purification ultérieure. Le tertiobutylacétylène a été préparé selon la méthode décrite par COLLIER et MACOMBER (21)*.

III - TECHNIQUES GENERALES

III.1 - Additions radicalaires initiées par les peroxydes

Le mélange des réactifs (aldéhyde, acétylénique, peroxyde) est introduit dans un autoclave placé sur un bâti d'agitation oscillant PROLABO. La température est peu à peu amenée à 90°C pour PB et 150°C pour PDTB. A partir du moment où elle est atteinte, elle est maintenue pendant la durée choisie (en général 9 heures pour PB et 3 heures pour PDTB). Le chauffage est alors arrêté ; on laisse refroidir, toujours sous agitation.

Les gaz, qui n'ont jamais été analysés, sont éliminés par ouverture de la vanne. L'autoclave est ouvert et le mélange réactionnel traité de différentes façons selon la nature de l'aldéhyde :

- l'acétaldéhyde est éliminé sous vide, sans aucun chauffage, le ballon étant plongé dans un bain d'eau à la température de la pièce.

- les autres aldéhydes sont éliminés par chauffage.

Le résidu, obtenu après élimination de l'aldéhyde, est analysé et purifié.

---

* Bibliographie p. 167

III.2 - Additions radicalaires initiées par la lumière ultraviolette

Le brûleur est une lampe PHILIPS HPK 125. Le ballon est en verre PYREX fermé hermétiquement par un robinet ROTAFLO (QUICKFIT TF 2/13).

Pour les études de courte durée avec l'acétaldéhyde, nous avons adopté un processus que nous décrirons avec le phénylacétylène par exemple ; on introduit dans le ballon 0,51 g de phénylacétylène et 4,40 g d'acétaldéhyde ; on le place à environ 5 cm au-dessus du brûleur pendant un temps et dans des conditions très précises. Pour une même durée, plusieurs expériences ont été effectuées de façon à obtenir une valeur moyenne. L'acétaldéhyde est éliminé de la même façon que précédemment afin de ne pas modifier la composition du mélange réactionnel.

Pour les études de longue durée, nous avons adopté un ballon de plus grande capacité (en général 500 cm^3 ou 1 litre).

III.3 - Produits de référence

Tous les échantillons que nous avons préparés l'ont été selon des méthodes connues.

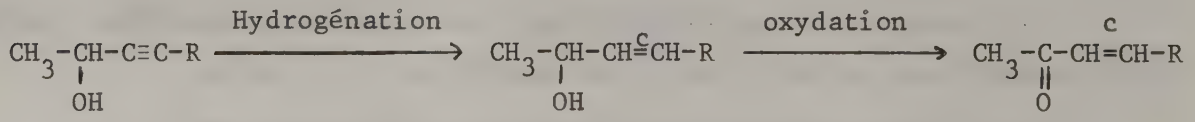
Méthylcétones α,β-éthyléniques de configuration trans

Nous avons réalisé l'aldolisation de l'acétone avec les aldéhydes correspondants en présence d'un catalyseur basique, le plus souvent une solution de soude. Dans chaque cas nous renverrons à l'article original.

Le cétol intermédiaire est déshydraté par de l'acide oxalique (2% en poids) ou par de l'iode.

Méthylcétones α,β-éthyléniques de configuration cis

* Certaines ont été préparées selon (3). Nous résumerons l'ensemble du mode opératoire.



- L'alcool acétylénique a été obtenu d'une manière classique par condensation magnésienne (bromure d'alkynylmagnésium + acétaldéhyde).

- Hydrogénation . Les conditions sont les suivantes :

Alcool acétylénique : 4 g
Catalyseur $Pd/CaCO_3$ (5 %) : 40 mg
Pyridine : 10 cm^3
Pression initiale d'hydrogène : 100 kg/cm^2

L'hydrogénation est rapide, totale,et conduit uniquement à l'alcool cis-éthylénique.

- Oxydation chromique :

On additionne lentement le mélange oxydant (CrO_3 : 8 g ; H_2SO_4 concentré : 7 cm^3 ; eau : 25 cm^3) bien refroidi à l'alcool à oxyder (0,12 mole) en solution dans 25 cm^3 d'acétone et maintenu à -15°C . L'extraction est effectuée de façon ordinaire (lavage au bicarbonate).

La cétone cis-éthylénique est majoritaire : nous l'avons isolée par CPG préparative.

* D'autres ont été préparées par irradiation de l'isomère trans soit à l'aide d'une lampe PHILIPS HPK 125 (récipient en PYREX ou en QUARTZ), soit à l'aide d'une lampe HANOVIA 450 W (appareillage en VYCOR).

Autres cétones α,β-éthyléniques de configuration trans.

On passe par l'intermédiaire d'une β-chlorovinylcétone.

* β-chlorovinylcétone .

TOUTE LA MANIPULATION DOIT ETRE CONDUITE SOUS UNE BONNE HOTTE.

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un tube d'injection de gaz arrivant presque au fond du ballon et d'un tube de sortie des gaz communiquant avec une bonne hotte, on place 1,5 mole de chlorure d'acide. On refroidit alors dans de l'eau glacée et ajoute lentement en agitant bien 1,5 mole de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé. A la fin de l'addition, le contenu du ballon est très pâteux. On remplace le bain glacé par un bain d'eau à la température ordinaire qu'il faudra renouveler de temps en temps. On injecte alors de l'acétylène provenant d'un cylindre et purifié par passage dans un piège à -80°C,

barbotage dans l'acide sulfurique et séchage sur chaux sodée. Le débit doit être de l'ordre de 0,5 l à la minute. Le mélange devient de plus en plus noir. Après plusieurs heures, on fait tomber le contenu du ballon sur de la glace pilée en agitant fortement car la réaction est violente. On décante, extrait à l'éther, lave plusieurs fois à l'eau et sèche sur sulfate de sodium à 0°C en présence d'hydroquinone. On élimine le solvant puis distille sous pression réduite.

* Addition sur un organo-cadmien (6) .

On ajoute goutte à goutte, sous vive agitation, 0,2 mole de β-chlorovinylcétone fraîchement distillée et diluée dans de l'éther anhydre, à 0,4 mole d'organo-cadmien refroidi à 0°C. Après addition on porte 1 heure au reflux. La couleur du mélange évolue du gris au brun clair. On décompose à 0°C par un mélange composé de 30g d'acide sulfurique concentré et de 250 g de glace. L'extraction est ensuite effectuée classiquement.

* Transformation en β-aminovinylcétone. Condensation magnésienne (7).

Après avoir préparé une solution de 70 cm^3 de diméthylamine dans 30 cm^3 d'eau, on ajoute en refroidissant 0,16 mole de β-chlorovinylcétone. Une demi-heure après, le mélange est saturé par du carbonate de sodium. On fait subir ensuite les traitements usuels.

A 0,2 mole de magnésien refroidi à 0°C, on ajoute peu à peu en agitant 0,1 mole d'aminocétone diluée dans un volume égal d'éther anhydre. On laisse ensuite revenir à température ambiante et on achève la réaction par chauffage deux à trois heures. Le complexe formé est décomposé par un mélange glacé d'une solution ammoniacale saturée de chlorure d'ammonium. On effectue ensuite les traitements habituels.

Alkyl-3 pentanediones-2,4

Nous décrirons la principale méthode que nous avons utilisée (11). On ajoute rapidement, sous agitation, 0,2 mole de BTDA à une solution de 0,1 mole de méthylcétone dans 0,2 mole d'anhydride acétique refroidie par un bain d'eau

à température ambiante. (On peut ajouter éventuellement une faible quantité d'APTS). Au bout de 12 heures, on ajoute à la solution, devenue brun-rouge, 0,4 mole d'acétate de sodium dans 300 cm^3 d'eau. Le mélange est porté au reflux pendant trois heures. L'extraction est effectuée de façon classique.

Dicétones-1,4

Préparation des furannes trialcoylés en 2, 3, 5

* Acylation des furannes disubstitués en 2,5 . A une mole de furanne et 1,15 mole d'anhydride convenable, on ajoute en une seule fois 14g d'éthérate de trifluorure de bore. La température s'élève très rapidement puis diminue peu à peu. On poursuit l'agitation pendant une heure. On ajoute ensuite 200 cm^3 d'eau puis une solution de bicarbonate de sodium de façon à obtenir un pH basique. L'extraction est effectuée d'une façon habituelle.

* Réduction des cétones.

Dans un ballon à trois tubulures on place 50 à 100 g de cétone furannique, 3,2 équivalents de potasse en pastilles, 3,6 équivalents d'hydrate d'hydrazine à 85% et environ un litre de diéthylène-glycol. On porte à 150° pendant 1,5 heure, puis à 200° pendant 4 heures, durant lesquelles on récupère tout le produit qui distille. Le furanne trialcoylé en 2,3,5 décanté est lavé, séché et distillé sur sodium.

Essais d'ouverture des furannes (19)

On porte au reflux pendant 8 heures 0,25 mole de furanne trialcoylé dans 30 cm^3 d'acide acétique, 15 cm^3 d'eau et 1 cm^3 d'acide sulfurique 2N. Après les traitements habituels, le mélange est analysé, éventuellement distillé ou chromatographié.

Préparation de furannes à partir de dicétones-1,4

Nous nous sommes inspirés d'une méthode décrite par NOWLIN (22). Un mélange composé de 2g de dicétone-1,4 et de 8 à 10 g d'acide polyphosphorique est porté pendant 1,5 heure à 150° sous agitation. On ajoute 100 g de glace pilée. L'extraction est poursuivie de façon classique. Le furanne est purifié par chromatographie sur silice (élution à 1'éther de pétrole).

IV - RESULTATS ANALYTIQUES

PENTYNE-1 ET HEXYNE-1 + ACETALDEHYDE

1°) *Cis-heptène-3 one-2, 1, et cis-octène-3 one-2, 5*

* Addition radicalaire (UV) : identification à l'aide du produit de référence par CPG et couplage masse-CPG.

* Références : préparation selon le processus décrit dans (3).

. *Heptyne-3 ol-2 et octyne-3 ol-2* : le premier a été préparé par action du bromure de pentynyl magnésium sur l'acétaldéhyde (Eb_{25} = 78°C ; n_D^{20}= 1,4475 ; Rdt ∿ 60 %), le second par action du bromure d'hexynyl magnésium sur l'acétaldéhyde (Eb_{25} = 87°C ; n_D^{20}= 1,4482 ; Rdt ∿ 70 %).

RMN : 4,4 ppm (complexe, C<u>H</u>-OH) , 2,8 ppm (singulet, O<u>H</u>) , 2,2 ppm (complexe, C≡C-C<u>H</u>$_2$) , 1,6 ppm (massif, C<u>H</u>$_2$, suivant le cas 2H ou 4H) , 1,3 ppm (doublet, J= 6 Hz , C<u>H</u>$_3$-CH) , 1 ppm (triplet, J= 6 Hz , C<u>H</u>$_3$-CH$_2$).

. *Cis-heptène-3 ol-2 et cis-octène-3 ol-2* : semi-hydrogénation de l'heptyne-3 ol-2 (Eb_{24}= 73°C ; n_D^{20}= 1,4360) et de l'octyne-3 ol-2 (Eb_{25} = 90°C ; n_D^{20}= 1,4425).

RMN : 5,4 ppm (massif, 2H éthyléniques), 4,5 ppm (complexe, C<u>H</u>-OH), 2,9 ppm (singulet, O<u>H</u>), 2 ppm (massif, C<u>H</u>$_2$-C=C) , de 0,8 à 1,6 ppm (complexe, tous les autres protons).

. *Cis-heptène-3 one-2 et cis-octène-3 one-2* : oxydation chromique des alcools correspondants. Séparation par CPG préparative.

2°) *Trans-heptène-3 one-2, 2 , et trans-octène-3 one-2, 6*

* Addition radicalaire (UV) : séparation par CPG préparative.

* Références : aldolisation de l'acétone et du butanal d'une part, de l'acétone et du pentanal d'autre part, en présence de soude selon (23).

2 : Eb_{24} = 67-68°C ; n_D^{20} = 1,4449 ; Rdt = 60 % .

6 : Eb_{24} = 91-92°C ; n_D^{20} = 1,4477 ; Rdt = 65 % .

3°) *Heptène-4 one-2, 3, et octène-4 one-2, 7*

* Addition radicalaire (UV) : identification à l'aide du produit de référence par CPG et couplage masse-CPG.

* Références : irradiation de l'isomère α,β-éthylénique de configuration trans pendant 9 heures à l'aide d'une lampe PHILIPS HPK 125. Séparation par CPG préparative.

4°) *n-butyl-3 pentanedione-2,4 et n-pentyl-3 pentanedione-2,4*

* Addition radicalaire : ces produits ne sont pas présents en quantités décelables.

* Références :

n-butyl-3 pentanedione-2,4 : alkylation de l'acétylacétone par l'iodure de butyle selon (8).

Eb_{24} = 110°C ; n_D^{20} = 1,4440 ; Rdt = 70 % .

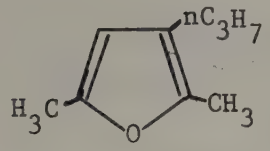
n-pentyl-3 pentanedione-2,4 : action de l'octanone-2 sur l'anhydride acétique en présence de BTDA selon (11).

Eb_{24} = 120°C ; n_D^{20} = 1,4448 ; Rdt = 74 % .

5°) n-propyl-3 hexanedione-2,5, 4, et n-butyl-3 hexanedione-2,5, 8

* Addition radicalaire : séparation par CPG préparative.

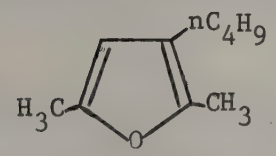
* Références : hydrolyse des furannes trialcoylés correspondants selon (19).



Eb = 163°C ; Rdt = 68 %

RMN+ : 5,6 ppm (singulet, 1H) , 2,1 et 2,15 ppm (2 singulets, 6H) .
Les autres protons donnent des massifs complexes entre 0,8 et 2,3 ppm.

4 : Eb_{24} = 117°C ; n_D^{20} = 1,4321 ; Rdt = 35 %



séparation par chromatographie sur silice.

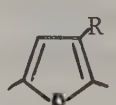
8 : séparation par chromatographie sur alumine.

TERTIOBUTYLACETYLENE + ACETALDEHYDE

1°) Cis-diméthyl-5,5 hexène-3 one-2, 9a

* Addition radicalaire (UV) : présence détectée par CPG, confirmée par couplage masse-CPG.

* Référence : irradiation de l'isomère trans à l'aide d'une lampe HANOVIA 450 W. Séparation par CPG préparative.

+ Les spectres RMN de tous les dérivés du type  sont tout à fait semblables.

2°) *Trans-diméthyl-5,5 hexène-3 one-2, 9b*

* Addition radicalaire : identification par CPG et couplage masse-CPG .

* Référence : aldolisation de l'acétone et du pivalaldéhyde en présence d'éthylate de sodium selon (24).

Eb_{40}= 78-80°C ; n_D^{20}= 1,4430 ; Rdt = 40 % .

3°) *Néopentyl-3 pentanedione-2,4, 10*

* Addition radicalaire (PDTB) : présence probable en très faibles quantités.

* Référence : action de la diméthyl-5,5 hexanone-2 sur l'anhydride acétique en présence de BTDA selon (11).

séparation par CPG préparative.

4°) *Tertiobutyl-3 hexanedione-2,5, 11*

* Addition radicalaire (PDTB) : séparation par CPG préparative.

* Référence : nous n'avons synthétisé ni la dicétone-1,4 ni le furanne correspondant.

OCTYNE-1 + ACETALDEHYDE

1°) *Cis-octène-3 one-2*

Nous n'avons pas cherché ce dérivé dans les additions radicalaires. Nous avons cependant pu obtenir son spectre de masse grâce à sa présence

dans le produit de synthèse de l'isomère trans.

2°) *Trans-octène-3 one-2*, 12

* Addition radicalaire (UV) : identification par CPG et couplage masse-CPG.

* Référence : aldolisation de l'acétone et de l'heptanal en présence de soude selon (23).

Eb_{24} = 72°C ; n_D^{20} = 1,4360 ; Rdt = 70 %.

3°) *n-heptyl-3 pentanedione-2,4*, 13

* Addition radicalaire (PDTB) : présence probable en très faibles quantités.

* Référence : action de la décanone-2 sur l'anhydride acétique en présence de BTDA selon (11).

Eb_{24} = 128°C ; n_D^{20} = 1,4442 ; Rdt = 53 % .

4°) *n-hexyl-3 hexanedione-2,5*, 14

* Addition radicalaire (PDTB) :

$Eb_{0,5}$ = 85-87°C ; n_D^{20} = 1,4410 ;

* Référence : à partir de 14 on a pu synthétiser le furanne trialcoylé correspondant. Ce dernier a été préparé par ailleurs.

$Eb_{0,1}$ = 82-83°C ; n_D^{20} = 1,4804 ; Rdt = 90 %

PHENYLACETYLENE + ACETALDEHYDE

1°) *Cis-benzalacétone*, 16

* Addition radicalaire : identification par CPG et couplage masse-chromatographie.

* Référence : irradiation de l'isomère trans en solution dans l'acétone, à l'aide d'une lampe PHILIPS HPK 125 . Séparation par CPG préparative.

2°) *Trans-benzalacétone*, 17

* Addition radicalaire : séparation par CPG préparative.

* Référence : aldolisation de l'acétone et du benzaldéhyde en présence de soude selon (25).

Eb_{24} = 158°C ; Rdt = 70°C.

3°) *Benzyl-3 pentanedione-2,4* , 18

* Addition radicalaire (PDTB) : séparation par l'intermédiaire du chélate cuivrique, ce dernier étant régénéré par action de l'acide sulfurique.

* Référence : action de la benzylacétone sur l'anhydride acétique en présence de BTDA selon (11).

$Eb_{0,1}$ = 80°C ; n_D^{20} = 1,5341 ; Rdt = 45 % .

4°) *Phényl-3 hexanedione-2,5*, 19

* Addition radicalaire (PDTB) : séparation par chromatographie sur alumine.

* Référence : nous n'avons pu préparer ce dérivé ; nous n'avons pas non plus réussi à synthétiser le furanne trialcoylé correspondant.

HEXYNE-1 + ISOBUTANAL

Diméthyl-2,2 octène-3 al, 20 : Eb_{25} = 95-100°C ; n_D^{20} = 1,4374 .

RMN : Deux signaux correspondent aux hydrogènes aldéhydiques des deux isomères (9,2 et 9,4 ppm).

Diméthyl-2,2 octanol-1, 21

* Hydrogénation catalytique de 20 .

* Référence : Alkylation de l'isobutanal par le bromo-1 hexane,selon la méthode de STORK (26), puis réduction.

Eb_{24} = 112,5°C ; n_D^{20} = 1,4372

RMN : 3,3 ppm (singulet, OH) , 3,2 ppm (singulet, CH_2-OH) , 0,9 à 1,3 ppm (massif, 19H).

Acide diméthyl-2,2 octène-3 carboxylique, 22

Préparé par oxydation argentique de 20 . Les deux isomères n'ont pu être séparés.

Diméthyl-2,2 octène-3 oate de méthyle, 23

Préparé par méthylation de 22

RMN : 5,2 à 5,6 ppm (complexe,2H éthyléniques), 3,6 ppm (singulet, OCH_3), 2 ppm (complexe, CH_2 en α de la double liaison), 1,3 ppm (doublet, 6H, CH_3 du gemdiméthyle), 0,9 ppm (complexe, CH_3 terminal).

Diméthyl-2,2 octène-3 ol-1, 24

Préparé par réduction de 20 au moyen de l'aluminohydrure de lithium et séparation des deux isomères par CPG préparative.

Méthyl-2 nonène-4 one-3, 25

Obtenue par condensation du bromure de n-butylmagnésium sur la méthyl-2 N,N-diéthylamino-5 pentène-4 one-3 selon la méthode décrite dans (7).

$Eb_{0,6}$ = 65°C ; n_D^{20} = 1,4446 ; Rdt = 10 % .

ADDITIONS D'AUTRES ALDEHYDES

* Addition radicalaire : les cétones α,β-éthyléniques (si elles sont présentes), ainsi que les dicétones-1,4, sont séparées par CPG préparative.

* Références : nous avons déjà décrit les modes de préparation. Tous les produits sont séparés par chromatographie préparative.

BIBLIOGRAPHIE

TROISIEME PARTIE ET PARTIE EXPERIMENTALE

(1) R. LOCQUIN, Ann. Chim., 1923, 19, 32.

(2) R. LOCQUIN et R. HEILMANN, Bull. Soc. chim., 1929, 45, 112.
E.N. ECOTT et R.P. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1930, 132, 905.
J.COLONGE, Bull. Soc. chim., 1936, 3, 415.
C.L. ARCUS et J. KENYON, J. Chem. Soc., 1938, 698.
C. DUFRAISSE, Ann. Chim., 1922, 17, 133.
M. BADOCHE, Bull. Soc. chim., 1928,43, 337.

(3) R. HEILMANN, G. de GAUDEMARIS et P. ARNAUD, Bull. Soc. chim., 1957, 119.
Voir également les autres travaux de ces auteurs sur le même sujet.

(4) V. THEUS, W. SURBER, L. COLOMBI et H. SCHINZ, Helv. chim. Acta, 1955,38, 239.

(5) a - Y.M. SHEIKH, A.M. DUFFIELD et C. DJERASSI, Org. Mass Spectrom., 1970, 4, 273.
b - J.RONAYNE, D.H. WILLIAMS et J.H. BOWIE, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4980.

(6) G. MARTIN, Ann.Chim., 1959, 4, 579.

(7) T. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1960, 515.

(8) S.O. LAWESSON, P.G. JONSSON et J. TAIPALE, Arkiv Kemi, 1961, 17, 447.

(9) H. ADKINS, W. KUTZ et D.O. COFFMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 3212.

(10) H.E. ZAUGG, D.A. DUNNIGAN, R.J. MICHAELS, L.R. SWETT, T.S.WANG, A.H. SOMMERS et R.W. DE NET, J. Org. Chem., 1961, 26, 644.

(11) C.L. MAO, F.C. FROSTICK Jr., E.H. MAN, R.M. MANYIK, R.L. WELLS et C.R. HAUSER, J. Org. Chem., 1969, 34, 1425.

(12) S.T. YOFFE, Tetrahedron, 1962, 18, 923.

(13) a - N. SCHAMP et M. VAN DE WALLE, Bull. Soc. chim. Belges, 1966, 75, 539.
b - J.H. BOWIE, D.H. WILLIAMS, S.O. LAWESSON et G. SCHROLL, J. Org. Chem., 1966, 31, 1384.

(14) G. STORK et R. BORCH, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 935.

(15) E.J. COREY et L.S. HEGEDUS, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 4926.

(16) E.WENKERT, R.A. MUELLER, E.J. REARDON Jr., S.S. SATHE, D.J. SCHARF et G. TOSI, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 7428.

(17) J.E. Mc MURRY et T.E. GLASS, Tetrahedron Lett. , 1971, 2575.

(18) J.E. Mc MURRY et J. MELTON, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 5309.

(19) J.SCHALBAR, Thèse, Paris, 1968.

(20) S.O.LAWESSON, J. Ø. MADSEN, G. SCHROLL, J.H. BOWIE, R. GRIGG et D.H. WILLIAMS, Acta Chemica Scandinavica, 1966, 20, 1129.

(21) W.L. COLLIER et R.S. MACOMBER,J. Org. Chem., 1973, 38, 1367.

(22) G. NOWLIN, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 72, 5754.

(23) V. GRIGNARD et M. DUBIEN, Ann. Chim., 1924, 287.

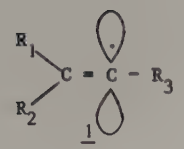
(24) K.M. CAMPBELL, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1982.

(25) Organic Syntheses, 3, 17.

(26) G. STORK et S.R. DOWD, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 2178.

ANNEXES

RADICAUX VINYLIQUES



1

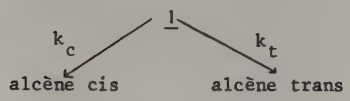
Radical linéaire

2 3

Radical courbe

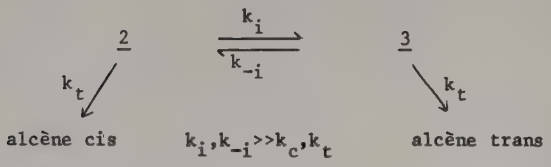
Cas I

Radical vinylique linéaire



cas II

Radicaux vinyliques courbes, inversion rapide



cas III

Radicaux vinyliques courbes, inversion lente

Schéma identique au précédent, mais avec k_i, $k_{-i} << k_c$, k_t

---

Définitions :

1) Nous appelons *"Alcène"* tout composé éthylénique obtenu après l'étape de transfert.
2) *Processus stéréospécifique* : processus dans lequel la configuration du produit formé est reliée à celle de l'intermédiaire . On a soit rétention, soit inversion de configuration.
3) *Processus stéréosélectif* : processus dans lequel il n'y a aucune relation entre la configuration de l'intermédiaire et celle du produit final mais dans lequel il y a formation privilégiée de l'un des deux stéréoisomères possibles.

SCHEMA GENERAL DE LA REACTION

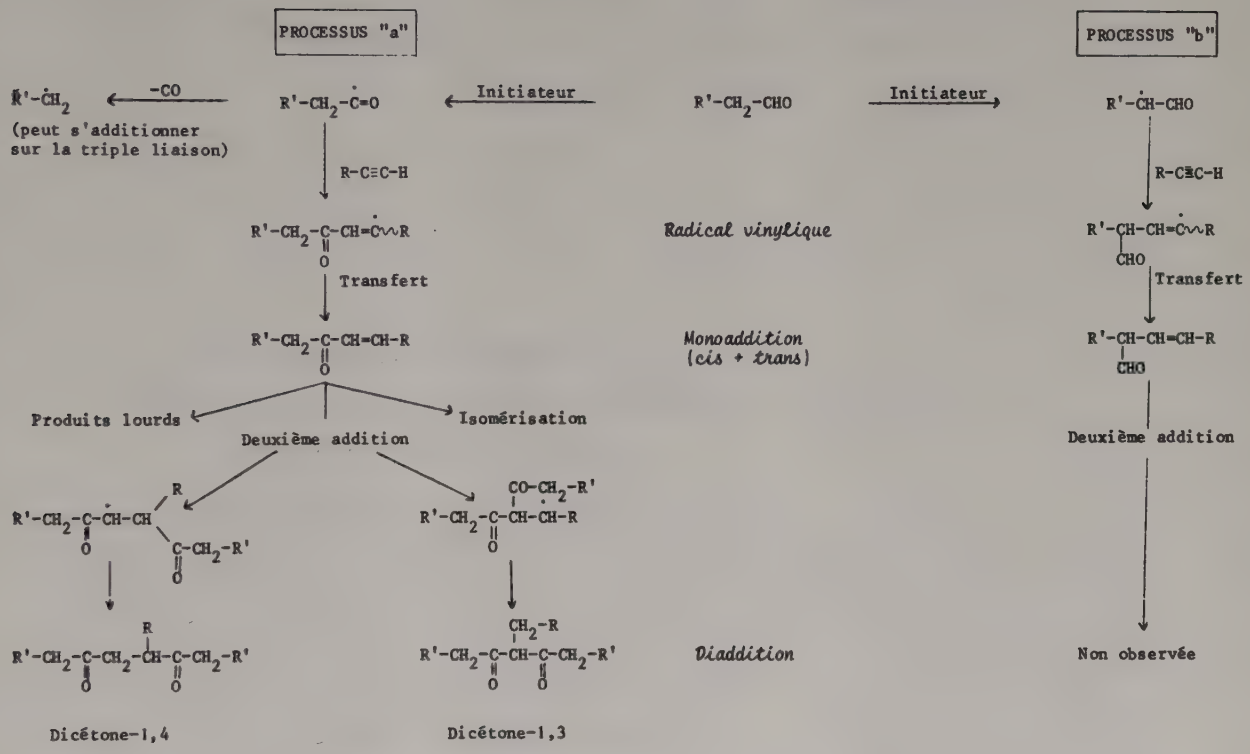


TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : Généralités sur les additions radicalaires aux acétyléniques	5
Chapitre I : Caractères généraux des additions radicalaires aux triples liaisons. Comparaison avec la réactivité des doubles liaisons	7
I - Considérations générales	7
I.1 - Etape d'initiation	8
I.1.1 - PDTB	8
I.1.2 - PB	8
I.2 - Etape de propagation	9
II - Réactivité comparée des alcènes et des alcynes Problèmes thermodynamiques	9
II.1 - Additions radicalaires	9
II.1.1 - Addition de polyhalogénométhanes	9
II.1.2 - Addition de dérivés siliciés	10
II.2 - Copolymérisation radicalaire	12
II.3 - Affinité méthylique	13
II.4 - Aspect thermodynamique	14
II.4.1 - Formation du radical	14
II.4.2 - Etape de transfert	14
II.4.3 - Evaluation globale	14
Chapitre II : Additions radicalaires aux dérivés acétyléniques	17
I - Additions conduisant à la formation d'une liaison carbone-carbone	18
I.1 - Dérivés halogénés	18
I.2 - Autres dérivés	18
II - Additions conduisant à la formation d'une liaison carbone-hétéroatome	19

Pages

II.1 - Bromure d'hydrogène 19
II.2 - Dérivés soufrés 19
II.2.1 - Thiols 20
II.2.2 - Autres dérivés soufrés 21
II.3 - Dérivés azotés et phosphorés 22
II.3.1 - Dérivés azotés 22
II.3.2 - Dérivés phosphorés 23
II.4 - Autres dérivés 23
III - Cyclisations radicalaires de dérivés acétyléniques 23
Chapitre III - Radicaux vinyliques : aspects stéréochimiques 31
I - Approche chimique du problème 34
I.1 - Radicaux vinyliques obtenus par addition radicalaire aux acétyléniques 34
I.1.1 - Addition de HBr 35
I.1.2 - Addition de composés soufrés 35
I.1.3 - Addition de composés divers 38
I.1.3.1 - Polyhalogénométhanes 38
I.1.3.2 - Trichlorosilane 38
I.1.3.3 - Organométalliques 39
I.1.3.4 - Ethers cycliques 39
I.2 - Radicaux vinyliques obtenus par décomposition de dérivés peroxygénés insaturés 39
I.2.1 - Radicaux α-alkyl et α-arylvinyles 41
I.2.2 - Radicaux vinyliques α-halogénés 50
I.3 - Radicaux vinyliques obtenus par réduction d'halogéno-alcènes 51
I.3.1 - Travaux de SARGENT et BROWN 51
I.3.2 - Travaux de FRY et MITNICK 52
I.3.3 - Travaux de NEUMAN et HOLMES 52
I.3.4 - Travaux de KUIVILA 53
II - Approche physique et théorique du problème 53
II.1 - Etude par RPE 53
II.2 - Calculs théoriques. 54
Bibliographie Première Partie 57

Pages

DEUXIEME PARTIE : Addition d'aldéhydes aux carbures acétyléniques vrais 63

Chapitre I : Généralités sur l'addition radicalaire d'aldéhydes aux acétyléniques 65

Chapitre II: Addition de l'acétaldéhyde à divers carbures acétyléniques vrais 75

I - Résultats expérimentaux 76

I.1 - Addition de l'acétaldéhyde au pentyne-1 et à l'hexyne-1 76

I.1.1 - Ultraviolets 76

I.1.2 - Peroxydes 80

I.2 - Addition de l'acétaldéhyde au tertiobutylacétylène 82

I.2.1 - Ultraviolets 82

I.2.2 - PDTB 82

I.3 - Addition de l'acétaldéhyde à l'octyne-1 83

I.4 - Addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène 83

I.4.1 - Ultraviolets 83

I.4.2 - Peroxydes 85

II - Discussion 87

II.1 - Monoaddition 87

II.2 - Diaddition 91

Chapitre III : Addition de l'isobutanal à l'hexyne-1 93

Chapitre IV : Addition d'autres aldéhydes au pentyne-1 et à l'hexyne-1 101

Bibliographie Deuxième partie 105

TROISIEME PARTIE : Synthèse et propriétés spectroscopiques de cétones α,β-éthyléniques, de dicétones-1,3 et de dicétones-1,4 107

Chapitre I : Cétones α,β-éthyléniques 109

I - Les méthylcétones α,β-éthyléniques : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R$ 109

I.1 - R= CH_2-R' , R' étant un groupe alkyle 109

I.1.1 - Synthèse de l'isomère trans 109

I.1.2 - Synthèse de l'isomère cis 110

I.1.3 - Analyse spectroscopique 111

Pages

I.2 - R = ϕ et tBu 117

I.2.1 - Synthèse de l'isomère trans 117

I.2.2 - Synthèse de l'isomère cis 117

I.2.3 - Analyse spectroscopique 118

II - Les cétones α,β-éthyléniques du type : $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-R'$ 119

II.1 - Synthèse 119

II.2 - Analyse spectroscopique 121

Chapitre II : Dicétones-1,3 125

I - Synthèse 125

II - Analyse spectroscopique 127

Chapitre III : Dicétones-1,4 135

I - Synthèse 135

II - Analyse spectroscopique 137

Résumé et Conclusions 145

Partie expérimentale 149

Bibliographie Troisième Partie et Partie Expérimentale 167

Annexes 169

Vu et approuvé :
Bordeaux le

Pour le Président de l'Université

Le Vice-Président